

Universidad Autónoma de Madrid (UAM)
Facultad de Ciencias
Departamento de Física de la Materia Condensada

Crecimiento selectivo de InAs sobre substratos grabados de GaAs(001) mediante litografía de oxidación local por AFM

Memoria presentada por

Javier Martín Sánchez

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Dirigida por la doctora

Yolanda González Díez

*Instituto de Microelectrónica de Madrid
Centro Nacional de Microelectrónica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas*



Tres Cantos, Madrid
Mayo de 2009



A mis padres

Índice

1	Introducción.....	1
1.1.-	Nanoestructuras semiconductoras.....	1
1.1.1.-	Definición y propiedades.....	1
1.1.2.-	Procesos de fabricación de puntos cuánticos.....	7
1.2.-	Motivación del trabajo de tesis.....	9
1.3.-	Organización de la memoria de tesis.....	13
1.4.-	Bibliografía.....	16
2	Técnicas experimentales.....	19
2.1.-	Epitaxia por haces moleculares (MBE).....	19
2.1.1.-	Introducción.....	19
2.1.2.-	Descripción del reactor de MBE del IMM.....	22
2.1.3.-	Cinética de crecimiento.....	25
2.1.4.-	Descripción de la técnica de difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED).....	26
2.1.4.1.-	Medida de la velocidad de crecimiento.....	33
2.1.4.2.-	Medida cuantitativa del flujo de As sobre superficies de GaAs(001).....	34
2.1.4.3.-	Medida de la temperatura de sustrato.....	34
2.1.5.-	Mecanismos de crecimiento por MBE.....	35
2.1.5.1.-	Crecimiento bidimensional o capa a capa.....	35
2.1.5.2.-	Propagación de escalones.....	35
2.1.5.3.-	Crecimiento 3D.....	36
2.2.-	Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	36
2.2.1.-	Introducción.....	36
2.2.2.-	Modos de medida.....	40
2.2.3.-	Selección de las condiciones óptimas de trabajo.....	42
2.2.3.1.-	Puntas utilizadas en los experimentos.....	42
2.2.3.2.-	Modo de medida AFM.....	44
2.2.4.-	Descripción del sistema experimental.....	44
2.3.-	Fotoluminiscencia (PL).....	45
2.4.-	Bibliografía.....	49

3 La técnica de oxidación local mediante microscopía de fuerzas atómicas.....	53
3.1.- Introducción.....	53
3.2.- Oxidación local mediante AFM (oxidación anódica) en superficies de GaAs(001) en modo de no-contacto: la nano-célula electroquímica.....	55
3.3.- Cinética del proceso de oxidación local mediante AFM.....	61
3.4.- Determinación de las condiciones experimentales de trabajo.....	64
3.4.1.- Cálculo teórico del campo eléctrico en la superficie de la muestra.....	64
3.4.1.1.- Dependencia del campo eléctrico con el voltaje aplicado entre la punta de AFM y la muestra.....	68
3.4.1.2.- Dependencia del campo eléctrico con la distancia entre la punta y la muestra.....	71
3.4.1.3.- Dependencia del campo eléctrico con el radio de la punta de AFM utilizada.....	74
3.4.2.- Estudio experimental sobre el proceso de oxidación local mediante AFM sobre sustratos de GaAs(001).....	77
3.4.2.1.- Dependencia con el voltaje aplicado entre la punta y la muestra.....	77
3.4.2.2.- Dependencia con el tiempo de oxidación.....	81
3.4.2.3.- Dependencia con la distancia entre la punta y la muestra.....	83
3.4.2.4.- Dependencia con la humedad relativa.....	86
3.4.2.5.- Otros factores relevantes en el proceso de oxidación.....	87
3.4.2.5.1.- Dependencia de la forma del óxido con la forma y tamaño de la punta.....	87
3.4.2.5.2.- Dependencia con las propiedades intrínsecas de las muestras utilizadas: material y dopado.....	89
3.5.- Fabricación de sustratos grabados.....	91
3.5.1.- Descripción del sistema experimental.....	91
3.5.2.- Procedimiento experimental.....	93
3.5.2.1.- Sustratos utilizados en los experimentos.....	93
3.5.2.2.- Preparación de la muestra.....	95

3.5.2.3.- <i>Diseño de los motivos del grabado</i>	97
3.5.2.4.- <i>Posicionamiento en la muestra</i>	97
3.5.2.5.- <i>Determinación de las condiciones de trabajo</i>	98
3.5.3.- <i>Obtención de sustratos grabados</i>	101
3.6.- <i>Conclusiones</i>	108
3.7.- <i>Bibliografía</i>	110
4 Crecimiento selectivo de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001)	115
4.1.- <i>Introducción</i>	115
4.1.1.- <i>Crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados</i>	117
4.1.1.1.- <i>Efectos del potencial químico superficial</i>	118
4.1.1.2.- <i>Efectos debidos al crecimiento de una capa homoepitaxial / heteroepitaxial sobre sustratos grabados con motivos de dimensiones sub-nanométricas</i>	122
4.1.1.3.- <i>Efectos debidos a la orientación cristalina</i>	123
4.2.- <i>Resultados experimentales sobre sustratos sin grabado</i>	125
4.2.1.- <i>Desorción del óxido en superficies de GaAs(001)</i>	126
4.2.1.1.- <i>Desorción térmica del óxido ($T_s \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)</i>	126
4.2.1.2.- <i>Desorción del óxido mediante la exposición de la superficie a un flujo de Ga ($T_s < 500\text{ }^\circ\text{C}$)</i>	127
4.2.1.3.- <i>Desorción del óxido mediante la exposición de la superficie a un flujo de H ($T_s < 500\text{ }^\circ\text{C}$)</i>	128
4.2.1.3.1.- <i>Optimización del proceso de desorción del óxido mediante flujo de H ($T_s < 500\text{ }^\circ\text{C}$)</i>	129
4.2.1.3.2.- <i>Estudio de la desorción de óxidos fabricados por la técnica de oxidación local con AFM mediante H</i>	133
4.2.2.- <i>Optimización de la calidad de la intercara epitaxia / sustrato de GaAs(001)</i>	136
4.2.2.1.- <i>Resultados experimentales</i>	142
4.2.3.- <i>Crecimiento de InAs sobre sustratos de GaAs(001). Influencia de las condiciones de crecimiento</i>	149

4.2.3.1.- Estudio experimental de la cinética de incorporación / desorción de InAs sobre superficies de GaAs(001).....	152
4.2.3.1.1.- Estudio de la cinética de incorporación de InAs sobre la superficie.....	155
4.2.3.1.2.- Estudio de la cinética de desorción de InAs de la superficie.....	157
4.3.- Resultados experimentales sobre sustratos con grabado.....	162
4.3.1.- Estudio sobre la evolución de los motivos del grabado en el proceso de preparación de la superficie para el crecimiento de InAs.....	164
4.3.1.1.- Análisis de la evolución de motivos de estructura simple.....	166
4.3.1.2.- Análisis de la evolución de motivos de estructura doble.....	171
4.3.2.- Crecimiento de InAs sobre sustratos grabados.....	173
4.3.2.1.- Condiciones experimentales para el crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados.....	174
4.3.2.2.- Crecimiento de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001) ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm).....	175
4.3.2.3.- Crecimiento de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001) ($\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm).....	180
4.3.2.4.- Crecimiento de “moléculas” laterales de puntos cuánticos de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001).....	188
4.3.3.- Valoración del proceso de fabricación desarrollado.....	192
4.3.3.1.- Localización de la matriz de puntos cuánticos.....	193
4.3.3.2.- Medida de la respuesta óptica de un punto cuántico aislado mediante micro-fotoluminiscencia.....	195
4.4.- Conclusiones.....	202
4.5.- Bibliografía.....	204
5 Conclusiones generales.....	213
Apéndice A.....	215
Listado de publicaciones.....	219

Capítulo 1: Introducción.

En este trabajo de tesis se presenta el desarrollo de un proceso tecnológico para la obtención de puntos cuánticos (QDs) de InAs con alta eficiencia de emisión óptica y control del lugar de formación sobre sustratos de GaAs(001). Para ello se ha fabricado mediante epitaxia por haces moleculares MBE (del inglés, "*Molecular Beam Epitaxy*") QDs de InAs sobre sustratos de GaAs(001) previamente grabados mediante la técnica de oxidación local con un microscopio de fuerzas atómicas AFM (del inglés, "*Atomic Force Microscopy*"). A modo de introducción, en este capítulo se presentará brevemente una descripción cualitativa de las nanoestructuras semiconductoras, y en concreto, de los puntos cuánticos, así como su interés práctico. A continuación se presentará la motivación de este trabajo de tesis, seguido de la presentación de los distintos temas abordados a lo largo de esta memoria.

1.1.- Nanoestructuras semiconductoras.

1.1.1.- Definición y propiedades.

Idealmente, en un cristal semiconductor infinito y en ausencia de defectos, los portadores (electrones y huecos) están descritos en términos de ondas de Bloch, las cuales pueden propagarse libremente por el cristal. Sin embargo, cuando el cristal es finito en una dirección dada del espacio (idealmente limitado por dos barreras de potencial infinitas, separadas por una distancia " L " a largo de esta dirección), dichas ondas de Bloch se encuentran confinadas espacialmente en esa misma dirección. Así, para una partícula con masa efectiva " m^* " confinada en un cristal mediante barreras impenetrables en una dirección " z ", tan sólo los valores de los vectores de onda de las ondas de Bloch k_z dados por la expresión 1.1 estarían permitidos.

$$k_z = 2\pi / \lambda_n = n\pi / L \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.1)$$

$$\text{donde} \quad \lambda_n = 2L / n \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Consecuentemente, el valor de la energía para el estado fundamental presentará un valor mayor respecto al caso de no confinamiento en una cantidad dada por la expresión 1.2.

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left(\frac{\pi^2}{L^2} \right) \quad (1.2)$$

donde \hbar es $h/2\pi$, siendo h la constante de Planck.

Nos referiremos a esta cantidad como la energía de confinamiento de la partícula. Cuando una partícula se encuentra confinada en un espacio unidimensional de longitud “L”, la incertidumbre en la componente a lo largo de la dirección de confinamiento (z) del momento lineal aumenta en una cantidad del orden de \hbar/L , y el aumento en el valor de la energía cinética viene dado por la expresión 1.2. Este efecto es conocido como confinamiento cuántico. Cuando tenemos una partícula confinada, además de producirse un aumento de la energía del nivel fundamental, tienen lugar otros efectos importantes y de gran aplicación práctica como son la cuantización de los niveles de energía y la disminución en la densidad de estados de energía accesibles para los portadores.

Para que exista confinamiento cuántico, el valor de las dimensiones de la región confinadora tendrá que ser menor o igual a la longitud de onda de de Broglie (λ_B) de los portadores, la cual depende de la masa efectiva de éstos en el cristal considerado (m^*) y de la temperatura (T) según la expresión (1.3) [1].

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3m^* K_B T}} \quad (1.3)$$

Donde K_B es la constante de Boltzman y T viene dada en K. Para el caso concreto del material semiconductor InAs, el valor de la masa efectiva es mucho menor que la masa del electrón libre ($m^* = 0.023 \cdot m_e$), siendo los efectos de confinamiento notables para dimensiones

de la región confinadora menor o igual de 160 nm (40 nm) para una temperatura de 20K (300K.) Generalmente, a este tipo de estructuras de dimensiones nanométricas se las conoce como “nanoestructuras”.

En la práctica, para conseguir restringir el movimiento de los portadores en una dirección dada del espacio, bastará con fabricar una heteroestructura de tipo “sandwich” A/B/A, donde el ancho de banda prohibida (*gap*) del material B fuera menor que el *gap* del material A. En la Fig. 1.1 se muestra el diagrama de bandas para este tipo de estructura y un alineamiento de bandas tipo I (electrones y huecos están confinados en la misma capa de material B). Debido a la diferencia del ancho de banda prohibida que muestran los dos materiales A y B, así como a los diferentes valores de sus afinidades electrónicas (χ_A y χ_B) (Fig. 1.1(a)), los bordes de la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) aparecen desalineados (*band-offset*) cuando se unen ambos materiales (Fig. 1.1(b)). Este desalineamiento será el responsable del confinamiento cuántico cuando el valor de “*L*” sea del orden de λ_B .

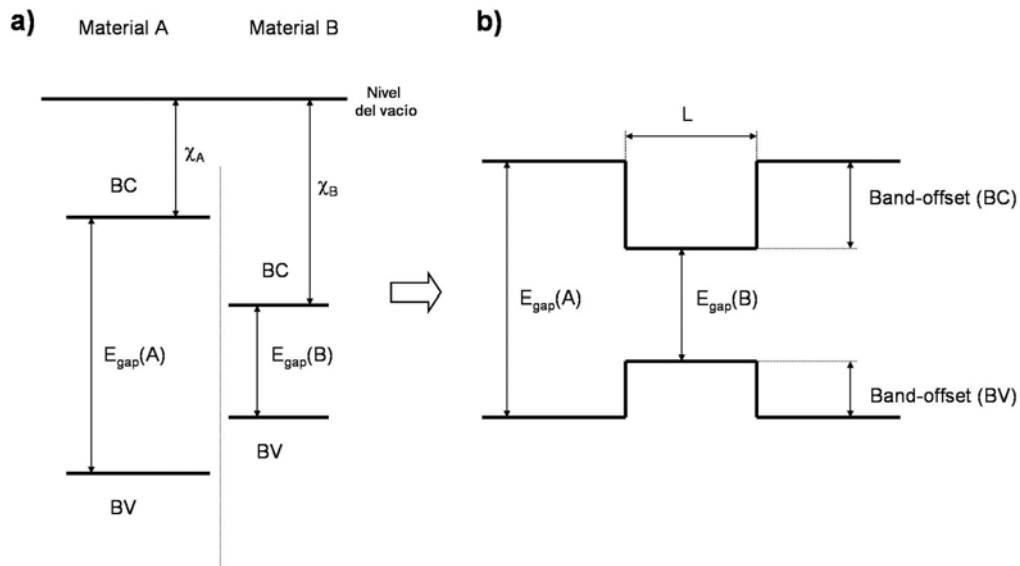


Fig. 1.1.- Diagrama de bandas de energía para dos materiales A y B. El gap de energías prohibidas para el material A ($E_{gap}(A)$) es mayor que el correspondiente para el material B ($E_{gap}(B)$), siendo la afinidad electrónica para cada uno de ellos χ_A y χ_B respectivamente (a). En (b) se muestra el diagrama correspondiente obtenido cuando se unen ambos materiales, según el cual tendremos un desalineamiento en las bandas de conducción (BC) y valencia (BV) (*band-offset*), siendo este alineamiento el responsable del confinamiento de portadores en el material B.

El límite mínimo de las dimensiones de la región confinadora (L_{min}) vendrá dado por la condición de que al menos un nivel de energía de un electrón, un hueco o ambos esté confinado. Asumiendo un *band-offset* entre el nivel fundamental para los electrones y el borde de la BC de

0.67 eV para el sistema InAs/GaAs, obtenemos un valor $L_{\min} \sim 5$ nm, utilizando la aproximación para la energía dada por la expresión 1.2 [1].

Dependiendo del grado de confinamiento de los portadores, se distinguen tres tipos distintos de nanoestructuras. Puede haber confinamiento en una dirección del espacio (pozo cuántico 2D), en dos direcciones (hilos cuánticos 1D) o en las tres direcciones del espacio (puntos cuánticos 0D).

Cada uno de estos tipos de nanoestructuras presenta una función diferente para la densidad de estados, definiéndose dicha densidad como el número de estados de energía accesibles por unidad de volumen y energía, siendo ésta menor cuanto mayor sea el grado de confinamiento. En concreto, para un semiconductor masivo o 3D, la dependencia entre esta densidad de estados y la energía vendrá dada por la función

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} E^{\frac{3}{2}} = E^{\frac{1}{2}}, \quad (1.4)$$

para un pozo cuántico (2D) tendremos la función escalón

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\varepsilon_i < E} (E - \varepsilon_i) = \sum_{\varepsilon_i < E} 1, \quad (1.5)$$

, para un hilo cuántico (1D) tendremos singularidades dadas por la función

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\varepsilon_i < E} (E - \varepsilon_i)^{1/2} = \sum_{\varepsilon_i < E} (E - \varepsilon_i)^{-1/2}, \quad (1.6)$$

, y para un punto cuántico (0D) tendremos deltas de Dirac según la función

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\varepsilon_i < E} \Theta(E - \varepsilon_i) = \sum_{\varepsilon_i < E} \delta(E - \varepsilon_i), \quad (1.7)$$

donde ε_i son los niveles discretos de energía, Θ la función escalón de Heaviside y δ la función delta de Dirac.

En la Fig. 1.2 se muestra la representación gráfica de la densidad de estados en función de la energía para el material volumen (a), pozos cuánticos (b), hilos cuánticos (c) y puntos cuánticos (d) [1]. En esta figura puede apreciarse que a medida que disminuimos las dimensiones de la nanoestructura, pasamos de tener un espectro continuo para el caso del material volumen a un espectro totalmente discreto para el caso de los QDs.

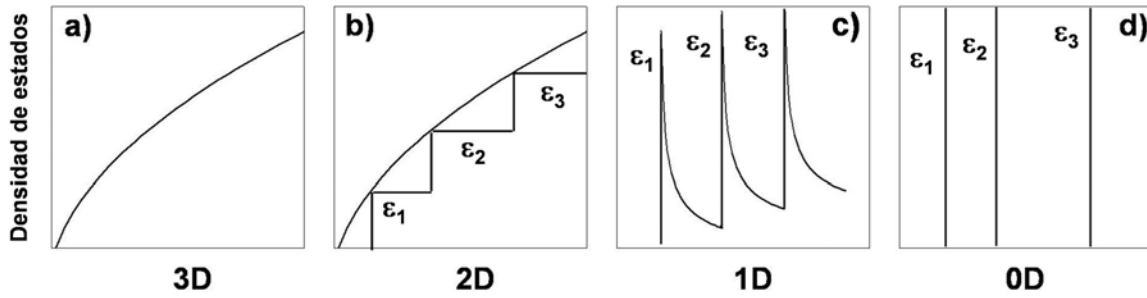


Fig. 1.2.- Función densidad de estados para los distintos tipos de nanoestructuras en función de la energía: material volumen o 3D (a), pozos cuánticos 2D (b), hilos cuánticos 1D (c) y puntos cuánticos 0D (d).

En la Fig. 1.3 se muestra esquemáticamente el diagrama de bandas y niveles de energía para una nanoestructura 0D (tipo QD) de un material A embebido en otro material B de *gap* mayor. En este tipo de nanoestructuras, los niveles de energía disponibles tanto para los huecos (en la BV) como para los electrones (en la BC) son discretos, por lo que las energías de los fotones emitidos por recombinación de un hueco y un electrón tendrán siempre valores exactos definidos por las posiciones de estos niveles de energía. La diferencia entre los valores de las energías correspondientes al borde de la banda de conducción y la banda de valencia del material A y los niveles permitidos en el material B para electrones y huecos respectivamente, nos dará las energías de localización para los electrones y los huecos dentro de la nanoestructura ($E_{loc\ e}$ y $E_{loc\ h}$ en Fig. 1.3). Por otra parte, las diferencias entre las energías de los niveles permitidos para huecos y electrones en el material B y el borde de las bandas de valencia y conducción del material B respectivamente, nos dará las energías de confinamiento ($E_{conf\ e}$ y $E_{conf\ h}$ en Fig. 1.3). Tanto el valor de las energías de confinamiento, el valor de las energías de localización, como el número de niveles de energía disponibles estarán determinados fundamentalmente por el tamaño y del sistema de materiales del que estén fabricadas las nanoestructuras.

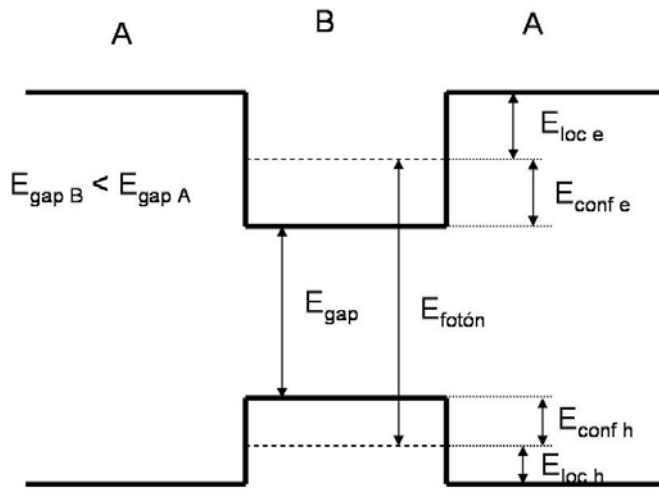


Fig. 1.3.- Diagrama de bandas de energía para un punto cuántico de material B con un gap E_{gapB} embebido en un material A de un gap mayor E_{gapA} . Debido a efectos de confinamiento cuántico, los niveles de energía accesibles para el electrón (E_e) y el hueco (E_h) en la nanoestructura se encuentran discretizados (líneas punteadas). Las energías de localización para electrones y huecos vienen dadas por $E_{loc e}$ y $E_{loc h}$ respectivamente. Las energías de confinamiento para electrones y huecos vienen dadas por $E_{conf e}$ y $E_{conf h}$ respectivamente.

Por lo tanto, para un sistema de materiales dado, el tamaño del QD condicionará sus propiedades opto-electrónicas [2]. A medida que aumentáramos el tamaño del QD, obtendríamos que los niveles de energía en el QD estarían cada vez más próximos los unos a los otros (pudiendo ser este espaciado del orden de $K_B T$ en energía), aumentando el número de niveles confinados y disminuyendo la energía del estado fundamental. Por el contrario, a medida que disminuyéramos el tamaño del QD, tendríamos una separación entre los niveles de energía cada vez mayor, así como una reducción del número de niveles confinados y un aumento de la energía del estado fundamental. De este modo, las consecuencias derivadas de posibles variaciones en el tamaño de los QDs, serán de gran relevancia para su aplicación práctica, ya que tener QDs grandes implicaría que a temperatura ambiente tanto el nivel fundamental como los primeros estados excitados estarían poblados. Por otro lado, en caso de tener QDs de tamaños muy pequeños, a temperatura ambiente podríamos tener escape térmico de los portadores de los QDs, debido al bajo valor de la energía de localización respecto al continuo, disminuyendo así la eficiencia de emisión. Por lo tanto, resulta indispensable poder controlar el tamaño de los QDs, ya que conjuntos de QDs donde coexistan distintas familias de tamaños, mostrarán un gran ensanchamiento en su espectro de emisión óptica, ya que cada familia tendrá una distribución distinta de niveles de energía, con la consecuente emisión a una longitud de onda diferente [3].

1.1.2.- Procesos de fabricación de puntos cuánticos.

Para la fabricación de QD en materiales semiconductores se han abordado distintas aproximaciones que podemos englobar en tres categorías:

- 1) Procesos de fabricación basados en tecnologías de litografía y ataque químico después del crecimiento epitaxial.
- 2) Procesos de fabricación basados en fenómenos de auto-ensamblado.
- 3) Crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados.

La primera categoría hace referencia a los procesos utilizados para la obtención de estructuras de QD mediante el uso de tecnologías de litografía una vez realizado el crecimiento epitaxial del material volumen [1,4-7]. Uno de los mayores inconvenientes que presenta esta aproximación está relacionado con la introducción de contaminantes, defectos superficiales y/o dislocaciones en los procesos de manipulación y fabricación de los sustratos. Las densidades de QD que pueden obtenerse mediante estas técnicas están condicionadas por sus propias limitaciones en términos de resolución espacial.

La segunda categoría hace referencia a la obtención de QD mediante procesos de auto-ensamblado que tienen lugar de manera espontánea durante el crecimiento epitaxial de un material con distinto parámetro de red que el sustrato [8]. Mediante el uso de esta aproximación se evita introducir contaminación y defectos, ya que no son necesarios procesos de fabricación previos al crecimiento, pudiéndose obtener mediante el control de las condiciones de crecimiento densidades altas y bajas de QD con cierto grado de correlación en su distribución espacial y uniformidad en el tamaño. La mayor desventaja que presentan las distribuciones de QD obtenidos mediante esta aproximación es la arbitrariedad de los lugares de formación.

La tercera categoría hace referencia a los procesos de crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados, mediante los cuales pueden obtenerse estructuras de QD en aquellas zonas definidas por el grabado sobre la superficie [9-20]. Esta aproximación es una combinación de las dos primeras, estos es, se combinan los procesos de auto-ensamblado con los procesos de migración preferente de los átomos del material depositado hacia aquellos lugares del sustrato en los que están definidos los motivos del grabado mediante técnicas de litografía.

Existen tres modos de crecimiento en un sistema heteroepitaxial: Frank-van der Merwe (FvdM, 1949) [21], Volver-Weber (VW, 1926) [22] y Stranski-Krastanow (SK, 1937) [23]. En el primer modo (FvdM), el crecimiento tiene lugar monocapa a monocapa, generando así una estructura 2D (FvdM en Fig. 1.4). Por el contrario, en el segundo modo (VW), el crecimiento es

puramente 3D, teniendo lugar la formación de islas del material depositado sobre el sustrato (VW en Fig. 1.4). El tercer modo (SK), es un modo intermedio entre el modo FvdM y el modo VW. En este modo, inicialmente el crecimiento es 2D hasta que el espesor del material depositado (grosor de la capa 2D) alcanza un valor crítico (θ_c), denominado espesor crítico, a partir del cual tiene lugar la formación de islas 3D (SK en Fig. 1.4), manteniéndose una capa 2D del material depositado (*capa de mojado o wetting-layer*).

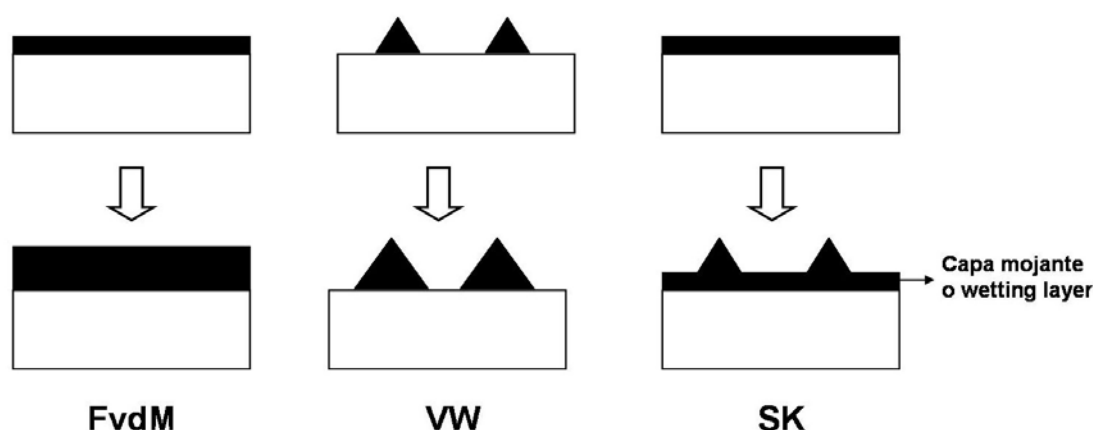


Fig. 1.4.- Diagrama esquemático de los tres modos posibles de crecimiento: Frank-van der Merwe (FvdM), Volmer-Weber (VW) y Stranski-Krastanow (SK).

La obtención de un modo u otro viene gobernada por las energías superficiales de los materiales implicados. Si la suma de la energía superficial de la capa depositada y de la intercara es menor que la energía superficial del sustrato (si el material depositado “moja” el sustrato), el crecimiento será del tipo FvdM (2D). De lo contrario el crecimiento se producirá mediante la formación de islas 3D (VW). El modo SK es una situación intermedia donde el crecimiento epitaxial se produce inicialmente de forma bidimensional (modo FvdM) y posteriormente se forman los núcleos 3D.

Este último modo es el que se observa cuando una capa epitaxial crece con parámetro de red diferente del sustrato con un desajuste entre parámetros de red $>2\%$, como es el caso para los sistemas InAs/GaAs(001) utilizado en este trabajo de tesis, donde la diferencia entre los parámetros de red entre ambos es de un 7%. El crecimiento epitaxial de un material con parámetro de red diferente al del sustrato se inicia de forma 2D, con su parámetro de red acoplado al parámetro de red del sustrato, quedando esta capa con deformación tetragonal debido a la tensión biaxial. Durante el crecimiento de esta capa la energía elástica aumenta hasta que el espesor depositado alcanza un valor crítico. Este espesor dependerá de los materiales implicados y de las condiciones de crecimiento, como la temperatura o la velocidad de

crecimiento. A partir de este espesor crítico la energía acumulada es suficiente para que la aparición de mecanismos de relajación sea favorable energéticamente. La relajación puede ser plástica, mediante la formación de dislocaciones, o elástica, formando núcleos 3D en la superficie coherentes con el sustrato (que tienen el mismo parámetro de red en el plano en la intercara con el sustrato). Este es el mecanismo de formación de núcleos 3D mediante procesos de auto-ensamblado. En el caso del sistema InAs/GaAs, los tamaños de los núcleos 3D formados mediante el proceso de relajación elástica SK tienen dimensiones dentro del rango en el que se ponen de manifiesto los efectos de confinamiento cuántico para los portadores. Estos núcleos 3D, son por tanto nanoestructuras semiconductoras del tipo 0D, o lo que es lo mismo, puntos cuánticos.

1.2.- Motivación del trabajo de tesis.

Los QDs de material semiconductor presentan una distribución en su densidad de niveles de energía accesibles tipo delta de Dirac, de modo similar al espectro de niveles energéticos discretos que presenta un átomo, por lo que también se les conoce con la denominación de átomos artificiales. Esta peculiar característica junto con el desarrollo de avanzadas técnicas de fabricación, han permitido la mejora de dispositivos opto-electrónicos, así como el desarrollo de nuevos dispositivos, mediante la inserción en su zona activa bien de capas con QDs, o bien de QDs aislados. Entre los basados en distribuciones 2D de QDs, se encuentran láseres de heteroestructura, detectores de infrarrojo y células solares de banda intermedia [24]. Para todos ellos sería deseable conseguir una distribución de tamaños de los QDs lo más estrecha posible, manteniendo al mismo tiempo un volumen de material activo, o lo que es lo mismo, una densidad de nanoestructuras lo más alta posible. Los dispositivos basados en QD aislados, como dispositivos emisores de fotones individuales, están englobados fundamentalmente dentro del campo de la óptica cuántica, y tienen aplicaciones en criptografía cuántica o para el procesamiento de información cuántica [24,25]. Para integrar de una manera eficiente estas nanoestructuras en dispositivos emisores de fotones individuales reales es esencial controlar tanto el tamaño (longitud de onda de emisión) como la posición de los QDs.

Desde que en los años 80 aparecieran las primeras publicaciones referidas a la observación de la formación de QD auto-ensamblados [26], se han realizado numerosos trabajos con el objetivo de obtener QD ordenados con control en su tamaño, posición y densidad. Se han conseguido grandes avances utilizando distintas técnicas de litografía [9-12,16,17,27], técnicas basadas en ingeniería de epitaxia con modulación en tensión superficial [28,29] y técnicas de

auto-ensamblado [30-35]. No obstante, los resultados experimentales aún están lejos de las exigencias impuestas por el diseño de los dispositivos, donde un mayor control en el tamaño, la localización espacial y la densidad de los QDs son requeridos.

Los QDs son sistemas ideales de dos estados cuánticos bien definidos, por lo que éstos han sido propuestos como fuentes emisoras de fotones individuales frente a las tradicionalmente usadas [36-38], esto es, átomos [39], moléculas [40] o defectos en cristales [25,41]. La principal ventaja de los QD de InAs sobre substratos de GaAs(001) respecto a las otras aproximaciones reside principalmente en la viabilidad de su integración en dispositivos basados en la tecnología de materiales III-V ampliamente estudiada y establecida, mientras que la principal desventaja reside en su baja tasa de emisión de fotones.

Una de las aproximaciones más utilizadas para aumentar la eficiencia de emisión de estas nanoestructuras consiste en colocarlas en el interior de una cavidad óptica de manera que esté acoplada tanto en frecuencia como espacialmente al modo de la cavidad.

Cuando introducimos un emisor (QD en nuestro caso) dentro de una cavidad óptica, se distinguen dos regímenes en la dinámica de interacción entre el emisor y la cavidad, dependiendo del grado de acoplamiento entre ambos [42]: acoplamiento débil y acoplamiento fuerte.

En el régimen de acoplamiento débil, la emisión de un fotón por parte del emisor es un proceso irreversible, en el que el fotón escapa de la cavidad hacia el exterior, de modo análogo a como ocurre en el proceso de emisión espontánea en el caso de que el emisor esté situado fuera de la cavidad. Sin embargo, en este régimen la tasa de emisión de fotones se ve afectada debido a la presencia de la cavidad, según el conocido *efecto Purcell* [43].

En la expresión 1.8 se presenta la expresión modificada de Purcell para el cálculo de la tasa de emisión de una fuente emisora de fotones situada en el interior de una cavidad [44].

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = F_{cav} \left(\frac{\vec{E}(\vec{r}_A) \cdot \vec{\mu}}{|\vec{E}_{\max}| |\vec{\mu}|} \right)^2 \frac{1}{1 + 4Q^2 \left(\frac{\lambda}{\lambda_{cav}} - 1 \right)^2} \quad (1.8)$$

$\overset{=1}{\text{Posicionamiento ideal}} \quad \overset{=1}{\text{Acoplamiento ideal en } \lambda}$

donde Γ y Γ_0 son la tasa de emisión de fotones cuando el emisor está situado en el interior y en el exterior de la cavidad respectivamente, \vec{E} el campo eléctrico del modo de la cavidad, \vec{r}_A el vector posición del emisor (dipolo), $\vec{\mu}$ el momento eléctrico del dipolo, λ es la longitud de onda del emisor y F_{cav} es el *factor de Purcell* dado por la expresión 1.9.

$$F_{cav} = \frac{3Q\lambda_{cav}^3}{4\pi^2 n^3 V_{eff}} \quad (1.9)$$

donde Q es el factor de calidad de la cavidad ($\frac{\lambda_{cav}}{\Delta\lambda_{cav}}$), λ_{cav} es la longitud de onda del modo de la cavidad, $\Delta\lambda_{cav}$ es la anchura a media altura del modo, n es el índice de refracción del medio, y V_{eff} es el volumen modal efectivo.

Además del factor de Purcell, en la expresión 1.8 pueden distinguirse dos factores más. El primero de estos factores aporta información sobre la posición relativa del emisor (considerado en el modelo como un dipolo radiante) con respecto a la cavidad. Este factor será máximo cuando el emisor se encuentre situado justo en un máximo del campo eléctrico de la cavidad. El segundo factor aporta información acerca del acoplamiento entre la longitud de onda de la emisión por parte del emisor (λ) y el modo de la cavidad, y será máximo cuando las longitudes de onda del emisor y del modo de la cavidad coincidan (estado resonante).

Por lo tanto, para maximizar la tasa de emisión de fotones de un QD en el interior de una cavidad, será necesario que se cumplan dos requisitos en el proceso de fabricación del dispositivo: i) un perfecto posicionamiento del QD en el lugar en el que el campo eléctrico asociado al modo de la microcavidad presente un máximo; ii) selección de la longitud de onda de emisión del punto cuántico (tamaño del QD), siendo ésta igual a la del modo de la cavidad. De este modo, la mejora en la tasa de emisión de fotones del punto cuántico dependería exclusivamente de las características de la cavidad óptica en la que se introduzca la nanoestructura (fundamentalmente de Q y V_{eff} según la expresión 1.8) [44].

A diferencia con el régimen de acoplamiento débil, en el régimen de acoplamiento fuerte (se supone perfecto posicionamiento espacial y acoplamiento en λ entre el QD y la cavidad óptica), los procesos de interacción entre los fotones emitidos por el QD y él mismo son más rápidos que los procesos irreversibles debidos a la salida del fotón hacia el exterior de la cavidad óptica. Esto hace que el proceso de emisión de un fotón sea un proceso reversible, en el que el

fotón es reabsorbido por el emisor antes de que éste pueda escapar de la cavidad. En condiciones de resonancia y posicionamiento perfecto del emisor en el interior de la cavidad, este régimen se alcanzaría para valores extraordinariamente elevados del factor de calidad Q y valores pequeños V_{eff} de la cavidad óptica. Conseguir un QD acoplado a una cavidad en régimen de acoplamiento fuerte resultaría de enorme interés para el estudio fundamental de la física involucrada en los procesos de interacción entre la luz y la materia (electrodinámica cuántica), así como para el desarrollo de la computación cuántica.

El trabajo realizado en esta tesis se ha centrado en el desarrollo de un proceso tecnológico que permita obtener QDs de InAs con alta eficiencia de emisión óptica, crecidos mediante la técnica de crecimiento MBE, controlando su lugar de formación, así como su densidad sobre sustratos de GaAs(001) grabados mediante la técnica de nanolitografía de oxidación local con un AFM. El desarrollo con éxito de este proceso permitiría la integración de un QD aislado en el interior de una cavidad óptica controlando la posición de éste para su aplicación en el desarrollo de dispositivos emisores de fotones individuales. Además, el control en el posicionamiento de varios QDs permitiría el desarrollo de circuitos integrados para su aplicación en computación cuántica [45,46]. La gran ventaja de la técnica de litografía mediante oxidación local con un AFM es que no introduce ni contaminación ni daño sobre la superficie, lo cual presenta grandes ventajas respecto a otras técnicas litográficas en las que se utilizan resinas y diversos procesos de ataque químico/físico, los cuales introducen defectos y/o impurezas sobre la superficie, degradando así las propiedades ópticas de los QD fabricados en proximidad a dicha superficie.

La aproximación que se presenta en este trabajo puede dividirse básicamente en tres pasos (Fig. 1.5): i) fabricación del sustrato grabado; ii) preparación del sustrato grabado para su posterior crecimiento epitaxial; iii) crecimiento de InAs sobre los sustratos grabados.

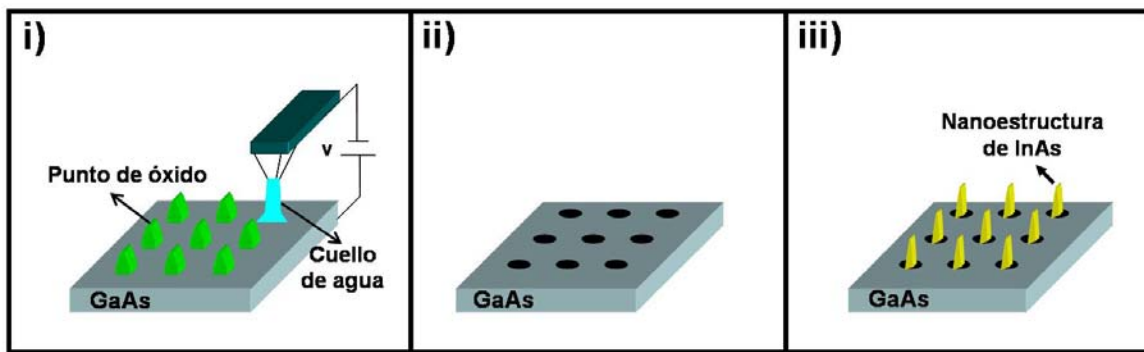


Fig. 1.5.- Diagrama esquemático de los distintos pasos de la aproximación abordada en este trabajo de tesis para obtener estructuras ordenadas de puntos cuánticos de InAs con control en posición sobre sustratos grabados de GaAs(001): i) fabricación de los sustratos grabados mediante la técnica de oxidación local con AFM; ii) preparación del sustrato grabado para el posterior crecimiento epitaxial; iii) crecimiento selectivo de InAs en los motivos del grabado.

El desarrollo de este trabajo tiene como objetivo su futura aplicación en la fabricación de dispositivos emisores de fotones individuales, tras la adecuada integración de un solo punto cuántico de InAs en el interior de una microcavidad óptica fabricada sobre una membrana de cristal fotónico definida sobre sustratos de GaAs(001).

1.3.- Organización de la memoria de tesis.

La presentación de los resultados obtenidos se realizará según el esquema que se presenta a continuación. Al final de cada uno de los capítulos se presentan las conclusiones parciales obtenidas en ellos, así como la bibliografía citada en cada uno de ellos.

- Capítulo 2: En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas en la realización de este trabajo de tesis: MBE para el crecimiento epitaxial, AFM para la fabricación de los sustratos grabados y la caracterización de las muestras, y PL para la caracterización óptica de las muestras.
- Capítulo 3: En este capítulo se describirá la técnica de oxidación local mediante AFM y se presentarán los resultados obtenidos con el objetivo de optimizar el proceso de fabricación de sustratos grabados de GaAs(001).

- Capítulo 4: En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en:
 - Substratos sin grabado:
 - Desarrollo de un proceso de optimización de la calidad de la intercara con el sustrato para la obtención de puntos cuánticos con alta eficiencia de emisión óptica en proximidad a dicha intercara.
 - Estudio y optimización de las condiciones de crecimiento de InAs sobre sustratos de GaAs(001). Selección de las condiciones de crecimiento adecuadas para el posterior crecimiento sobre sustratos grabados.
 - Estudio del proceso de desorción del óxido de la superficie de sustratos de GaAs(001). Optimización del proceso de desorción del óxido superficial y de los óxidos fabricados por oxidación local con un AFM mediante flujo con H.
 - Substratos con grabado:
 - Estudio detallado de la evolución de los motivos del grabado después de aplicar el proceso de preparación de la superficie para el posterior crecimiento de InAs.
 - Resultados obtenidos después de realizar el crecimiento de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001).
 - Resultados obtenidos sobre la caracterización mediante microfotoluminiscencia de un QD aislado situado en uno de los motivos del grabado.
- Capítulo 5: En este capítulo se presentarán las conclusiones generales sobre el trabajo completo.

Este trabajo de investigación ha sido desarrollado íntegramente en el grupo MBE del Instituto de Microelectrónica de Madrid. El crecimiento epitaxial de las distintas muestras presentadas ha sido realizado en el reactor de epitaxia de haces moleculares de fabricación

propia en el centro. La caracterización morfológica de las muestras obtenidas, así como los procesos de fabricación de los substratos grabados se llevaron a cabo mediante la técnica AFM. Para la caracterización óptica de las muestras de puntos cuánticos auto-ensamblados se utilizó la técnica de fotoluminiscencia (PL), mientras que la caracterización óptica de un QD aislado mediante caracterización por micro-fotoluminiscencia (μ -PL) fue llevada a cabo por el Dr. Benito Alén, en colaboración con el grupo del Prof. Juan Martínez Pastor en la Universidad de Valencia.

1.4.- Bibliografía.

- 1 "Quantum Dot Heterostructures" , D. Bimberg, M. Grundmann, and N.N. Ledentsov John Wiley & Sons Ltd, New York, (1999).
- 2 "Quantum size effect and perspectives of its practical application", M. I. Elinson, V.A. Volkov, V. N. Lutsikij, and T.N. Pinsker, Thin Solid Films **12**, 383 (1972).
- 3 "The effect of size distributions of Si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of Si nanoclusters", X. Chen, J. Zhao, G. Wang, and X. Shen, Physics Letters A **212**, 285 (1996).
- 4 A. Forchel, R. Steffen, M. Michel, A. Pecher, and T.L. Reinecke, Proceedings of 23rd International Conference on The Physics of Semiconductors, 1285 (1996).
- 5 "Fabrication of small laterally patterned multiple quantum wells", A. Scherer, and H.G. Craighead, Appl. Phys. Lett. **49**, 1284 (1986).
- 6 "Splitting of electronic levels with positive and negative angular momenta in In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP quantum dots by a magnetic field", M. Bayer, O. Schilling, A. Forchel, T.L. Reinecke, P.A. Knipp, Ph. Pagnod-Rossiaux, and L. Goldstein, Phys. Rev. B **53**, 15810 (1996).
- 7 "Fabrication of large periodic arrays of AlGaAs microdisks by laser-interference lithography and selective etching", K. Petter, T. Kipp, Ch. Heyn, D. Heitmann, and C. Schüller, Appl. Phys. Lett. **81**, 592 (2002).
- 8 "In-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanow growth mode", W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M.E. Pistol, L. Samuelson, and L.R. Wallenberg, Prog. Crystal Growth and Charact. **33**, 423 (1996).
- 9 "Site-Control of InAs Quantum Dots using Ex-Situ Electron-Beam Lithographic Patterning of GaAs Substrates", P. Atkinson, M. B.Ward, S. P. Bremner, D. Anderson, T. Farrow, G.A.C. Jones, A. J. Shields, and D. A. Ritchie, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 2519 (2006).
- 10 "Highly ordered arrays of In(Ga)As quantum dots on patterned GaAs (0 0 1) substrates", H. Heidemeyer, C. Müller, O.G. Schmidt, J. Cryst. Growth **261**, 444 (2004).
- 11 "Site-controlled InAs single quantum-dot structures on GaAs surfaces patterned by in situ electron-beam lithography", T. Ishikawa, T. Nishimura, S. Kohmoto, and K. Asakawa, Appl. Phys. Lett. **76**, 167 (2000).
- 12 "Selective area growth of InAs quantum dots formed on a patterned GaAs substrate", S. Birudavolu, N. Nuntawong, G. Balakrishnan, Y. C. Xin, S. Huang, S. C. Lee, S. R. J. Brueck, C. P. Hains, and D. L. Huffaker, Appl. Phys. Lett. **85**, 2337 (2004).
- 13 "Focused-ion-beam-directed nucleation of InAs quantum dots", H. A. McKay, A. Dehne, J. Y. Lee, and J. M. Millunchick, Appl. Phys. Lett. **90**, 163109 (2007).
- 14 "Focused ion beam implantation induced site-selective growth of InAs quantum dots", M. Mehta, D. Reuter, A. Melnikov, and A. D. Wieck, and A. Remhof, Appl. Phys. Lett. **91**, 123108 (2007).
- 15 "Vertical alignment of laterally ordered InAs and InGaAs quantum dot arrays on patterned (0 0 1) GaAs substrates", Y. Nakamura, O.G. Schmidt, N.Y. Jin-

- Phillipp, S. Kiravittaya, C. Müller, K. Eberl, H. Gräbeldinger, and H. Schweizer, *J. Cryst. Growth* **242**, 339 (2002).
- 16 "New process for high optical quality InAs quantum dots grown on patterned GaAs(001) substrates", P. Alonso-González, L. González, Y. González, D. Fuster, I. Fernández-Martínez, J. Martín-Sánchez, and L. Abelman, *Nanotechnology* **18**, 355302 (2007).
- 17 "Ordered InAs QDs using prepatterned substrates by monolithically integrated porous alumina", P. Alonso-González, M.S. Martín-González, J. Martín-Sánchez, Y. González and L. González, *J. Cryst. Growth* **294**, 168 (2006).
- 18 "Dense uniform arrays of site-controlled quantum dots grown in inverted pyramids", S. Watanabe, E. Pelucchi, B. Dwir, M. H. Baier, K. Leifer, and E. Kapon, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2907 (2004).
- 19 "Nanoscale selective-area epitaxial growth of Si using an ultrathin SiO₂/Si₃Ni₄ mask patterned by an atomic force microscope", T. Yasuda, and S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3917 (2000).
- 20 "Ordered InAs quantumdots on pre-patterned GaAs (0 0 1) by local oxidation nanolithography", J. Martín-Sánchez, Y. González, L. González, M. Tello, R. García, D. Granados, J.M. García, and F. Briones, *J. Cryst. Growth* **284**, 313 (2005).
- 21 F.C. Frank, and J.H. Van der Merwe, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **198**, 205 (1949).
- 22 M. Volmer, and A. Weber, *Z. Physik. Chem.* **119**, 277 (1926).
- 23 I.N. Stranski, and L. Krastanow, *Sitz.Ber.Akad.Wiss, Math-naturwiss.Kl.Abt.IIb* **146**, 797 (1938).
- 24 "Recent developments in the physics and applications of self-assembled quantum dots", M.S. Skolnick, and D.J. Mowbray, *Physica E* **21**, 155 (2004).
- 25 "Single Photon Quantum Cryptography", A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.P. Poizat, and P. Grangier, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187901-1 (2002).
- 26 "Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices", L. Goldstein, F. Glas, Y. Marzin, M.N. Charasse, and G.L. Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- 27 "Improvement of InAs quantum dots optical properties in close proximity to GaAs(001) substrate surface", J. Martín-Sánchez, Y. González, P. Alonso-González, and L. González, *J. Cryst. Growth* **310**, 4676 (2008).
- 28 "Morphological instabilities of the InAs/GaAs(001) interface and their effect on the self-assembling of InAs quantum-dot arrays", F. Patella, F. Arciprete, E. Placidi, S. Nufri, M. Fanfoni, A. Sgarlata, D. Schiumarini, and A. Balzarotti, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2270 (2002).
- 29 "Two-dimensional ordering of self-assembled Ge islands on vicinal Si(001) surfaces with regular ripples", J.H. Zhu, K. Brunner, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 620 (1998).
- 30 "Evolution of hexagonal lateral ordering in strain-symmetrized PbSe/Pb1-xEuxTe quantum-dot superlattices", M. Pinczolis, G. Springholz, and G. Bauer, *Phys. Rev. B* **60**, 11524 (1999).
- 31 "Self-organization processes in MBE-grown quantum dot structures", D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, J. Heydenreich, V.M. Ustinov, P.S. Kop'ev, and Zh.I. Alferov, *Thin Solid Films* **267**, 32 (1995).
- 32 "Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs", D. Leonard, K. Pond, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* **50**, 11687 (1994).

- 33 "Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs", J. M. Moison, F. Houzay, F. Bat-the, L. Leprince, E. André, and O. Vatel, Appl. Phys. Lett. **64**, 196 (1994).
- 34 "Stranski-Krastanov Growth of InAs Quantum Dots with Narrow Size Distribution", K. Yamaguchi, K. Yujobo, and T. Kaizu, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1245 (2000).
- 35 "Evolution of self-assembled lateral quantum dot molecules", N. Siripitakchai, S. Suraprapapich, S. Thainoi, S. Kanjanachuchai, and S. Panyakeow, J. Cryst. Growth **301-302**, 812 (2007).
- 36 "A Quantum Dot Single-Photon Turnstile device", P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu, Science **290**, 2282 (2000).
- 37 "Triggered Single Photons from a Quantum Dot", C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale, and Y. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. **86**, 1502 (2001).
- 38 "Electrically Driven Single-Photon Source", B. E. Kardynal Z. Yuan, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie, and M. Pepper, Science **295**, 102 (2002).
- 39 "Deterministic Single-Photon Source for Distributed Quantum Networking", A. Kuhn, M. Hennrich, and G. Rempe, Phys. Rev. Lett. **89**, 067901-1 (2002).
- 40 "Single photons on demand from a single molecule at room temperature", B. Lounis, W. E. Moerner, Nature **407**, 491 (2000).
- 41 "Stable Solid-State Source of Single Photons", C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, Phys. Rev. Lett. **85**, 290 (2000).
- 42 "Quantum Optics (An Introduction)" , M. Fox Oxford University Press, (2007).
- 43 "Spontaneous emission probabilities at radio frequencies", E.M. Purcell, Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
- 44 "Strong Purcell Effect for InAs Quantum Boxes in three-dimensional solid-state microcavities", J.M. Gérard, and B. Gayral, Journal of lightwave technology **17**, 2089 (1999).
- 45 "Coupled quantum dots as quantum gates", G. Burkard, D. Loss, and D.P. DiVicenzo, Phys. Rev. B **59**, 2070 (1999).
- 46 "Quantum computing in quantum dots excitons", H. Kamada, NTT Tech. Rev. **1**, 31 (2003).

Capítulo 2: Técnicas experimentales.

Para el desarrollo de esta tesis ha sido necesario emplear distintas técnicas experimentales tanto para la fabricación de las muestras como para su posterior caracterización. Entre ellas, caben destacar por su carácter fundamental en el desarrollo de este trabajo, la técnica de epitaxia por haces moleculares (MBE), la técnica de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y la técnica de caracterización óptica por fotoluminiscencia (PL). En este capítulo se describirá cada una de estas técnicas.

2.1.- Epitaxia por haces moleculares (MBE).

2.1.1- Introducción.

El desarrollo de técnicas sofisticadas de crecimiento de materiales semiconductores ha posibilitado el extraordinario avance en el diseño, estudio y fabricación de dispositivos optoelectrónicos basados en la fabricación de estructuras cuánticas de alta calidad cristalina.

Se denomina epitaxia por haces moleculares (MBE) al proceso de crecimiento de láminas delgadas mediante la reacción de uno o más haces moleculares térmicos con la superficie de un sustrato cristalino en condiciones de ultra alto vacío UHV (del inglés, “*Ultra High Vacuum*”) [1].

Las ideas fundamentales en las que se basa esta técnica parten del “método de las tres temperaturas” desarrollado por Günther en 1958 [2], mediante el cual podían obtenerse láminas delgadas estequiométricas y policristalinas de semiconductores compuestos III-V. En 1968, J.R. Arthur estudió por primera vez la cinética y estructura de la superficie de GaAs cuando interaccionan con éstos haces moleculares de Ga y As₂ [3]. El posterior desarrollo de la técnica de UHV hicieron posible en el año 1975 [1], el crecimiento de láminas delgadas de GaAs de gran pureza con una morfología excelente.

Según este “método de las tres temperaturas”, para el crecimiento de materiales III-V, cuando las temperaturas del sustrato (T_S), célula del elemento III (T_{III}) y célula del elemento V (T_V) mantienen una relación $T_V < T_S < T_{III}$, tenemos que todos los átomos de elemento III que llegan a la superficie del sustrato se condensan con un coeficiente de incorporación igual a la unidad. Cuando la cantidad de elemento V que llega a la superficie es suministrada en exceso, se evita la posible formación de gotas de elemento III sobre la superficie, ya que la fracción de elemento V que no se incorpora vuelve a evaporarse en un proceso totalmente compensado que mantiene la estequiometría del material crecido. De este modo, la velocidad de crecimiento rg (del inglés, “*growth rate*”) del compuesto vendrá determinada por el flujo suministrado del elemento III, cuando se mantienen unas condiciones de exceso de elemento V.

En la Fig. 2.1 se ilustra esquemáticamente el proceso de evaporación de los elementos de los grupos III, V y dopante tipo n que da lugar al crecimiento de un compuesto sobre un sustrato monocristalino. Este proceso tiene lugar en una cámara UHV, cubierta interiormente por criopaneles por los que circula nitrógeno líquido, con el objetivo de mantener la presión residual tan baja como sea posible y así evitar la incorporación de impurezas no deseadas durante el proceso de crecimiento. Los haces moleculares se obtienen a partir de la evaporación de los elementos del material a crecer que se encuentran en forma sólida en células de efusión (convencionalmente tipo Knudsen), las cuales están dispuestas dentro del reactor MBE orientadas hacia la posición del sustrato. Estas células van provistas de una pantalla que permite cortar el flujo de cada material en el momento deseado. También es necesario un sistema de sujeción y caldeo del sustrato, así como una cámara (esclusa) de introducción y un sistema de transferencia de muestras que permita meter y sacar los sustratos sin romper el vacío en la cámara de crecimiento.

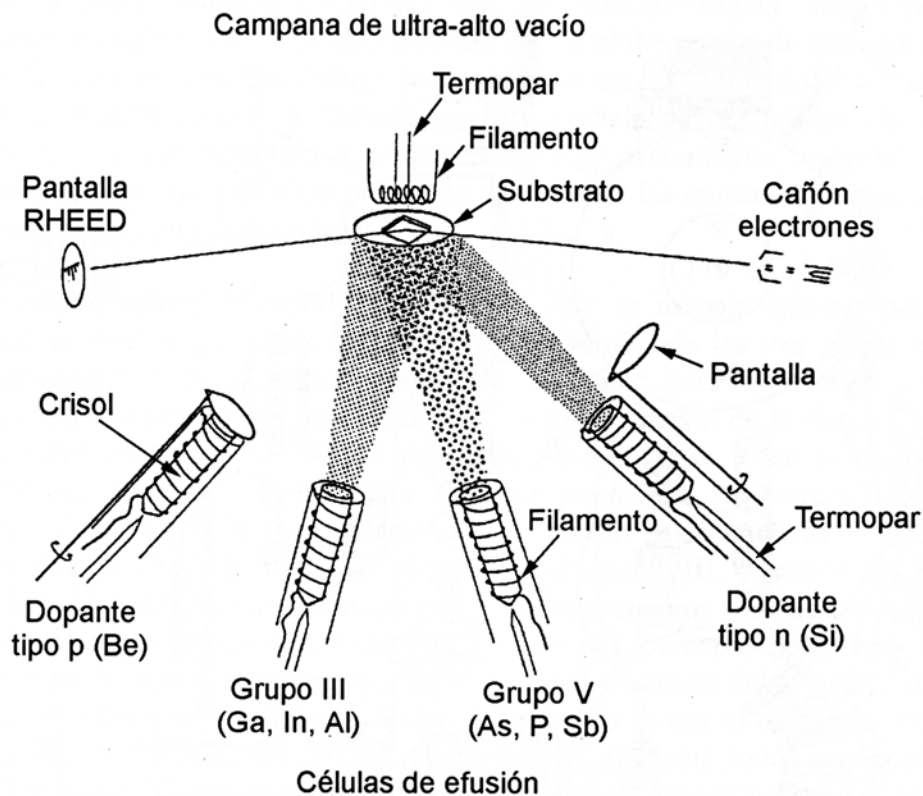


Fig. 2.1.- Representación esquemática del crecimiento de un semiconductor III-V dopado tipo n mediante la técnica MBE.

Las ventajas más destacables de la técnica MBE frente a otras técnicas de epitaxia son:

- Posibilidad de interrumpir el flujo de cualquiera de los componentes rápidamente y en el momento deseado, obteniendo intercaras abruptas a nivel atómico (el tiempo de abierto-cerrado de las pantallas ha de ser menor que el tiempo que tarda en depositarse una monocapa).
- Bajas velocidades de crecimiento ($\leq 1.5 \mu\text{m/h}$). De esta manera puede controlarse con precisión el espesor crecido y, por tanto, cambiar la composición y el dopado en la dirección perpendicular a la superficie del substrato con resolución atómica y de forma reproducible.
- Temperatura de crecimiento moderada ($\sim 600^\circ\text{C}$ en MBE convencional) que reduce los problemas de interdifusión de elementos y dopantes en las intercaras.
- Posibilidad de realizar análisis *in-situ* durante el crecimiento con técnicas de análisis de superficies como RHEED, espectroscopia Auger o de masas, etc.

- Mejora progresiva de la morfología de la superficie hacia una superficie más plana, debido al mecanismo de crecimiento predominante en óptimas condiciones.

2.1.2.- Descripción del reactor de MBE del IMM.

En la Fig. 2.2 (tomada de la referencia [4]) se muestra un esquema del equipo MBE (MBE 2 y MBE 3) en el que se ha llevado a cabo el crecimiento de las muestras en esta tesis doctoral en el IMM. Este equipo está diseñado y construido parcialmente en nuestro laboratorio y consta básicamente de los siguientes elementos:

- 2 cámaras de crecimiento.
- Cámaras auxiliares: 2 esclusas, 2 precámaras, cámara Auger y cámara STM (del inglés, "*Scanning Tunnel Microscopy*").
- Sistema de transferencia.
- Técnicas de caracterización: espectroscopía de masas, difracción de electrones reflejados de alta energía RHEED (del inglés, "*Reflection High-Energy Electron Diffraction*"), reflectancia diferencial RD (del inglés, "*Reflectance Difference*"), espectroscopia Auger AES (del inglés, "*Auger electron spectroscopy*") y microscopía de efecto túnel STM (del inglés, "*Scanning Tunneling Microscopy*") en desarrollo.

Dentro de las cámaras de crecimiento la presión base puede llegar a valores de hasta 5×10^{-11} Torr cuando todas las células están apagadas. Para ello, estas cámaras están bombeadas por bombas iónicas y están recubiertas internamente por criopaneles por los que circula nitrógeno líquido. En el interior de estas cámaras existe un manómetro de ionización, el cual se puede enfrentar a las células (posición muestra) para medir el flujo de los haces moleculares que llegan al substrato, lo que se denomina presión del haz equivalente BEP (del inglés, "*Beam Equivalent Pressure*"). Durante la fase de crecimiento de las muestras este manómetro está retirado de esta posición para evitar la metalización de éste. Las células y sus respectivas pantallas, van montadas sobre bridas en la parte posterior del sistema. Estas células están rodeadas por serpentines de refrigeración que forman parte de un circuito cerrado de agua, cuya temperatura es controlada y mantenida constante por un recirculador. Cada pantalla es accionada mediante un pistón de aire comprimido y una electroválvula, que obedece al sistema de control del MBE.

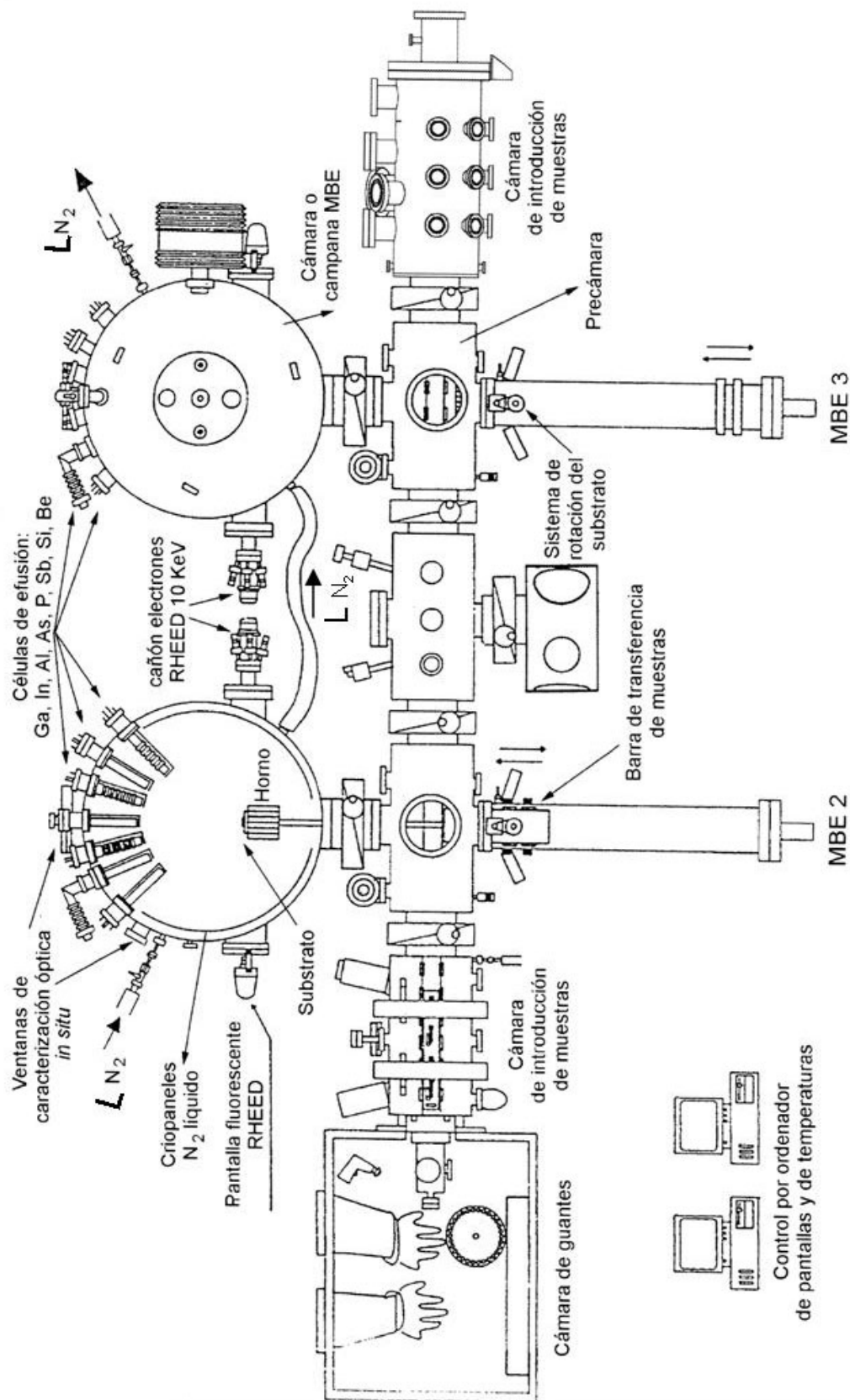


Fig. 2.2.- Representación esquemática del sistema MBE del IMM. Este sistema está compuesto por dos reactores unidos entre sí mediante una cámara en ultra-alto vacío.

Las células de los elementos del grupo III (Ga, Al, In) y las de dopante (n:Si, p:Be) llevan un crisol de nitruro de boro pirolítico (PBN) con resistencias de caldeo de tántalo corrugado o hilo de Tungsteno y varias camisas antirradiación de chapa de tántalo. Estas células están provistas de un termopar situado en el fondo de la célula. La referencia para realizar la lectura de las temperaturas está tomada en los serpentines de refrigeración por agua, lo que permite obtener una lectura reproducible de la temperatura del crisol. La célula del elemento V (As) ha sido especialmente desarrollada y diseñada en el laboratorio [5]. El desarrollo de la célula de As permite conseguir una relación de flujos entre la posición de abierto (ON) y cerrado (OFF), $\phi_{ON}/\phi_{OFF} \geq 150$, frente a un valor $\phi_{ON}/\phi_{OFF} \sim 20$ que se obtiene en células convencionales, definiéndose ϕ como el número de átomos que alcanza la superficie por unidad de tiempo y superficie. La célula de As cuenta con un filamento (típicamente de tántalo) situado a la salida del crisol de evaporación, para la disociación de los tetrámeros de As_4 en dímeros de As_2 . Por este filamento, en condiciones de funcionamiento estándar en el sistema MBE del IMM, fluye una intensidad de corriente de unos 2A, lo que mantiene la boca de la célula a una temperatura mínima para evitar la condensación del material evaporado en la misma, pudiendo bloquearla. La célula de P ha sido diseñada por el Prof. Fernando Briones y desarrollada en el IMM. La patente de esta célula está licenciada en la actualidad a la empresa RIBER, líder en ventas de sistemas MBE a nivel mundial. Además, en una de las cámaras de crecimiento se dispone también de una célula de Sb con cracker.

Ambas cámaras están equipadas con un sistema de caracterización *in-situ* RHEED y de una ventana que nos permite acoplar en el exterior sistemas de caracterización óptica (RD) durante el crecimiento. La introducción de las muestras se lleva a cabo a través de las esclusas, las cuales están bombeadas por una turbo-molecular acoplada a una rotatoria. Para realizar la introducción de las muestras en el sistema, éstas son montadas en un porta-sustratos con capacidad para 4 obleas de 3". Las esclusas y precámaras cuentan con un sistema de manipuladores mecánicos y raíles para desplazar el porta-sustratos de unas cámaras a otras.

El horno, que sirve de sujeción del sustrato durante el crecimiento, está acoplado a la barra de transferencia, la cual se acciona de forma magnética. Durante el crecimiento la precámara y la cámara de crecimiento están comunicadas. Este sistema permite girar la muestra durante el crecimiento, con velocidades entre 10 y 35 s/vuelta que son controladas por un motor paso a paso. Al girar la muestra se consigue una mayor uniformidad en espesor de la epitaxia. Las temperaturas de las células, la temperatura del sustrato, tiempos de apertura/cierre de las

pantallas y la intensidad de corriente en los cracker están controlados mediante un software comercial. La señal de las pantallas fluorescentes (RHEED) es adquirida por una cámara CCD y transmitida mediante un sistema de adquisición de datos al ordenador, de manera que los patrones de difracción obtenidos pueden ser posteriormente tratados para obtener información sobre la cinética de crecimiento. En todas las células del sistema se consigue que las pantallas pasen de ON a OFF en tiempos ~ 0.1 s.

2.1.3.- Cinética de crecimiento.

Existen estudios detallados sobre la cinética de crecimiento por MBE de compuestos binarios III-V mediante espectroscopia con haces modulados [6], los cuales han permitido enunciar modelos para entender la cinética de reacción entre átomos de Ga con moléculas de As_2 o As_4 sobre la superficie de un sustrato monocristalino de $\text{GaAs}(001)$ [7,8].

En la Fig. 2.3 se muestran esquemáticamente las reacciones que tienen lugar sobre una superficie de $\text{GaAs}(001)$ cuando se hacen incidir haces moleculares de Ga y As_4 .

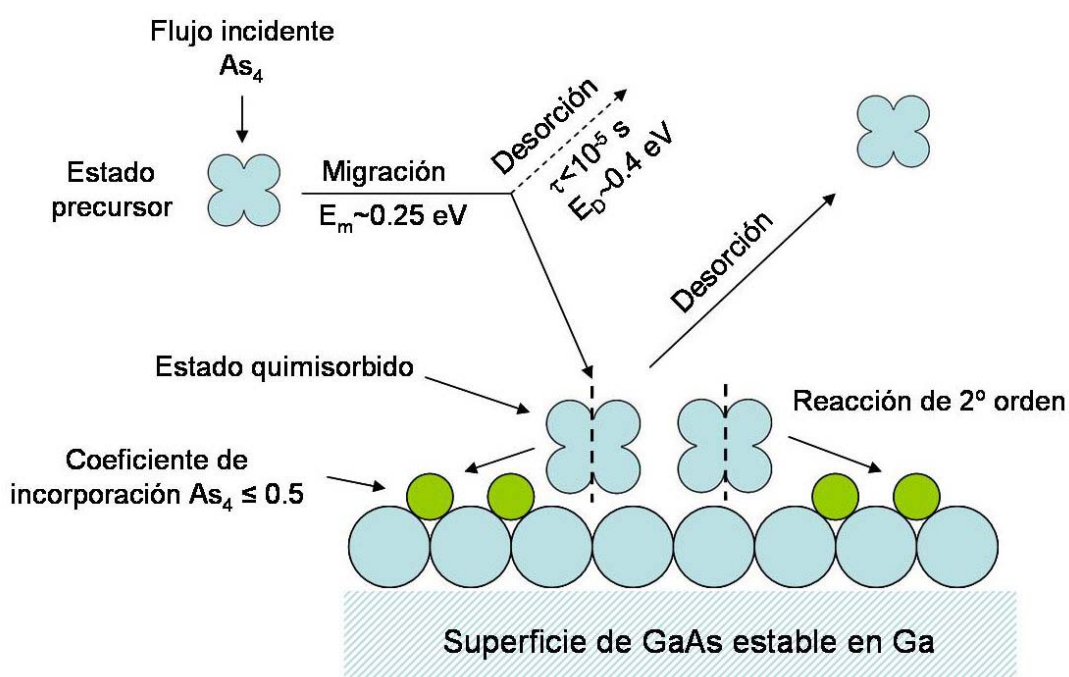
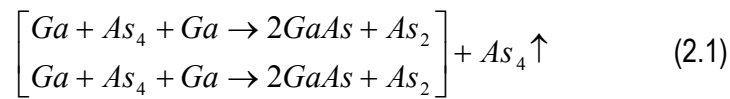


Fig. 2.3.- Representación esquemática del proceso de crecimiento MBE para Ga y As_4 , según el modelo propuesto por Foxon y Joyce [7,8].

Los átomos de Ga tienen coeficiente de incorporación igual a la unidad hasta temperaturas de sustrato (T_s) de 620°C , por lo que la velocidad de crecimiento del compuesto vendrá determinada por el flujo de Ga que se esté utilizando, siempre y cuando la temperatura

del sustrato esté por debajo de la temperatura de evaporación congruente del compuesto. Para que los átomos de As puedan incorporarse es necesario la presencia de átomos de Ga adsorbidos sobre la superficie. La temperatura de sustrato típica en el crecimiento por MBE ($T_s \sim 580^\circ\text{C}$) es mayor que la temperatura a la cual tiene lugar la desorción del As en una superficie de GaAs(001) ($T_s \sim 550^\circ\text{C}$), pudiéndose describir el proceso de crecimiento mediante las reacciones dadas en la expresión 2.1.



Según los experimentos realizados por Foxon y Joyce [7,8], las moléculas de As_4 serán inicialmente adsorbidas en un estado precursor móvil con una energía de migración baja. Ante la presencia de dos parejas de átomos de Ga, dos moléculas de As_4 se disociarán en dos moléculas de As_2 cada una de ellas. Una molécula de As_2 procedente de cada una de las moléculas de As_4 reaccionarán con una pareja de átomos de Ga, mientras que las otras dos moléculas de As_2 restantes reaccionan entre sí para dar lugar a una molécula de As_4 que es desorbida de la superficie. De aquí se deduce que el coeficiente de incorporación para el As_4 es ≤ 0.5 .

Para el entendimiento de los mecanismos de crecimiento por MBE es imprescindible el estudio de la evolución del diagrama RHEED durante el crecimiento. En el siguiente apartado se describirá esta técnica experimental.

2.1.4.- Descripción de la técnica de difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED).

La difracción de electrones reflejados de alta energía en incidencia rasante (RHEED) es una técnica de caracterización que nos aporta información sobre la superficie de los materiales. Esta técnica sirve para observar *in-situ* la evolución de la superficie antes, durante y después del crecimiento, con lo que se obtiene una información muy valiosa para optimizar y reproducir las condiciones en los procesos de crecimiento. Por ello, es una técnica fundamental en los sistemas MBE, ya que es prácticamente el único medio para obtener información sobre la dinámica de crecimiento de los materiales en tiempo real.

La técnica RHEED consiste en hacer incidir con un ángulo rasante un haz de electrones de alta energía (comprendida entre 0 y 10 KeV para nuestro sistema experimental) sobre la superficie de la muestra, donde éstos son difractados a distintos ángulos por los átomos de la superficie. Los electrones emitidos por el cañón de electrones inciden sobre la superficie con un vector de onda $\mathbf{k}=2\pi/\lambda$, mientras que los electrones dispersados por los átomos del cristal lo harán con un vector de onda \mathbf{k}' , siendo λ la longitud de onda de los electrones. Los máximos en la intensidad de los haces difractados vienen dados por la condición de Laue, la cual establece que éstos serán observados únicamente para determinados valores de $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$. Dado que la red recíproca de una estructura bidimensional consiste en una distribución periódica de líneas en la dirección normal al plano que la contiene, el diagrama de difracción RHEED de una superficie perfecta y plana será una distribución de puntos de difracción bien definidos, dispuestos a lo largo de arcos concéntricos que resultan de la intersección de la esfera de Ewald con los segmentos de la red recíproca, siendo estos puntos de intersección donde se dan las condiciones impuestas por Laue [9] (Fig. 2.4, extraída y modificada de Ref [10]). De esta manera, enfrentando al haz de electrones difractados una pantalla fluorescente, sobre ésta idealmente obtendríamos una distribución de puntos bien definidos sobre una semicircunferencia en un plano perpendicular a la superficie de la muestra, junto con un punto de mayor intensidad correspondiente al haz de electrones reflejado por la superficie (haz especular).

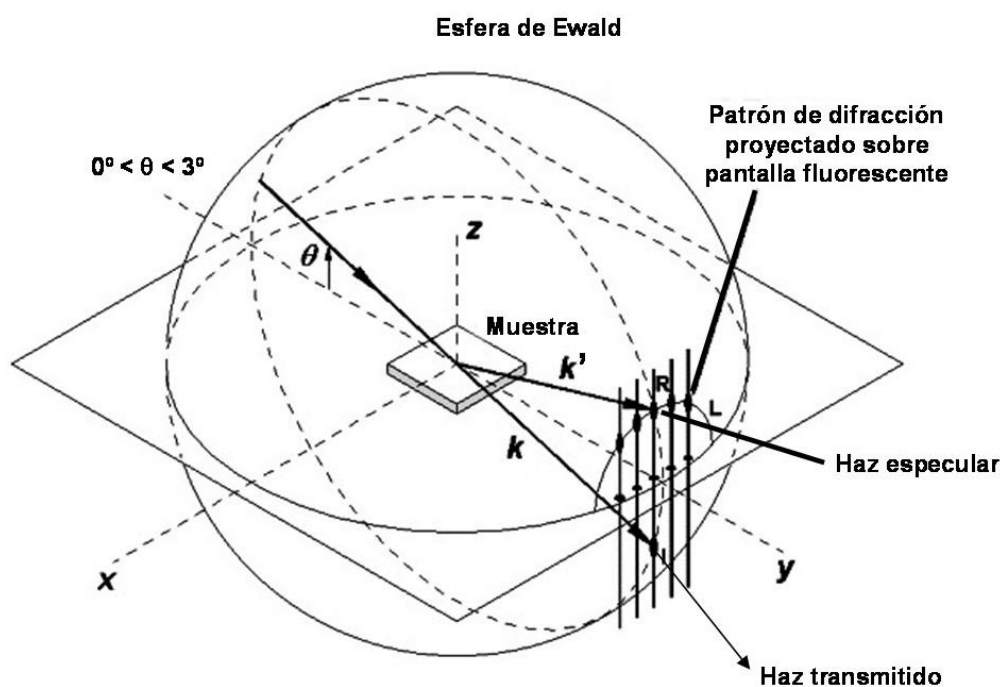


Fig. 2.4.- Representación esquemática del proceso de formación del patrón de difracción sobre pantalla fluorescente para un haz de electrones de alta energía con incidencia rasante sobre la superficie de la muestra. Extraída y modificada de Ref [10].

En la realidad lo que se observa es un patrón de difracción formado por líneas más que por puntos. Esta desviación respecto a la comportamiento ideal se explica en base a no homogeneidades en las características del haz de electrones y de la muestra [11]. Esto es, un haz real de electrones muestra una divergencia y cierta dispersión en la energía cinética de los electrones debido fundamentalmente a variaciones del potencial acelerador. Debido a estos motivos, obtenemos un espectro ancho de energías para los electrones, con el consecuente ensanchamiento en la corteza de la esfera de Ewald. Por otra parte, una superficie real no es perfectamente plana, sino que está formada por una densidad más o menos alta de escalones, siendo la anchura de las barras de la red recíproca inversamente proporcional a la extensión lateral de las terrazas formadas en la superficie. Este hecho unido a las oscilaciones de los átomos de la red debido a fluctuaciones térmicas, tienen como consecuencia que la red recíproca no esté bien definida, con el consecuente ensanchamiento de la zona de intersección con la esfera de Ewald.

Si la superficie es rugosa o presenta núcleos 3D, como es el caso de los puntos cuánticos, el diagrama de difracción se obtiene por transmisión a través de los mismos. La forma e intensidad de los puntos de difracción depende de la forma y distribución de los centros dispersores [12]. Si además la superficie de estos núcleos son planos atómicos bien definidos (facetas) aparecen en el diagrama de difracción líneas adicionales que nos permiten identificarlos [13]. Por otra parte, cuando la superficie de la muestra tiene una estructura amorfa (no cristalina), obtenemos un patrón de difracción difuso, como es el caso para el óxido nativo formado sobre una superficie. De esta manera puede conocerse de manera cualitativa en cada momento la morfología de la superficie del cristal.

El diagrama de difracción RHEED además aporta información muy valiosa sobre la reordenación de los átomos en la superficie de los materiales. La distribución atómica de un plano superficial y un plano del interior del volumen del material, no tiene por qué ser la misma ya que sus entornos son completamente distintos. De hecho en la superficie tiene lugar un proceso de reordenación que resulta de la hibridación de orbitales de los átomos superficiales para reducir la energía libre superficial. Esta configuración de mínima energía libre (reconstrucción) depende en cada caso de la temperatura y la estequiometría de la superficie. Por ejemplo, en condiciones de crecimiento MBE, la reconstrucción más usual de la superficie de GaAs(001) es la denominada (2x4), en la que la periodicidad de las posiciones atómicas están aumentadas respecto al volumen (mayor distancia entre posiciones atómicas) en un factor 2 y 4,

respectivamente, a lo largo de las direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$. Este aumento de la celda unidad en el espacio real se traduce en una disminución en el espacio recíproco, por lo que aparecen nuevas barras de difracción entre las correspondientes a las del material en volumen en el diagrama RHEED. La observación del diagrama RHEED correspondiente a distintos azimuts conocidos, permite determinar la reconstrucción que en cada momento presenta la superficie. Además, en el caso del GaAs(001) están perfectamente determinadas las reconstrucciones superficiales que aparecen para distintos recubrimientos de As. Así, a partir del diagrama RHEED podemos conocer cualitativamente la estequiometría de la superficie durante el crecimiento.

Además, la técnica RHEED nos sirve también para calibrar con gran precisión las velocidades de crecimiento de los diferentes compuestos. En concreto, cuando sobre una superficie de GaAs estabilizada en As se deposita Ga a una $T_S=580\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un $\text{BEP}_{\text{As4}}=2\times 10^{-6}\text{ Torr}$, la intensidad de las barras de difracción comienza a oscilar periódicamente, siendo esta oscilación mucho más marcada para el haz especular, como consecuencia de la variación en la reflectividad de la superficie sensible a las variaciones en la morfología y estequiometría superficial [14,15]. La magnitud y el periodo de esas oscilaciones están directamente relacionados con las condiciones de crecimiento utilizadas, siendo el periodo igual al tiempo que tarda en crecer una monocapa de material. Para el caso de GaAs(001), una monocapa está formada por una capa de átomos de Ga y una capa de átomos de As, con un espesor de unos 0.28266 nm , correspondiente a $a/2$, siendo a el parámetro de red del GaAs. En la Fig. 2.5 (extraída y modificada de Ref. [16]) se representa la evolución de la morfología de la superficie cuando se está creciendo material y las oscilaciones del haz especular.

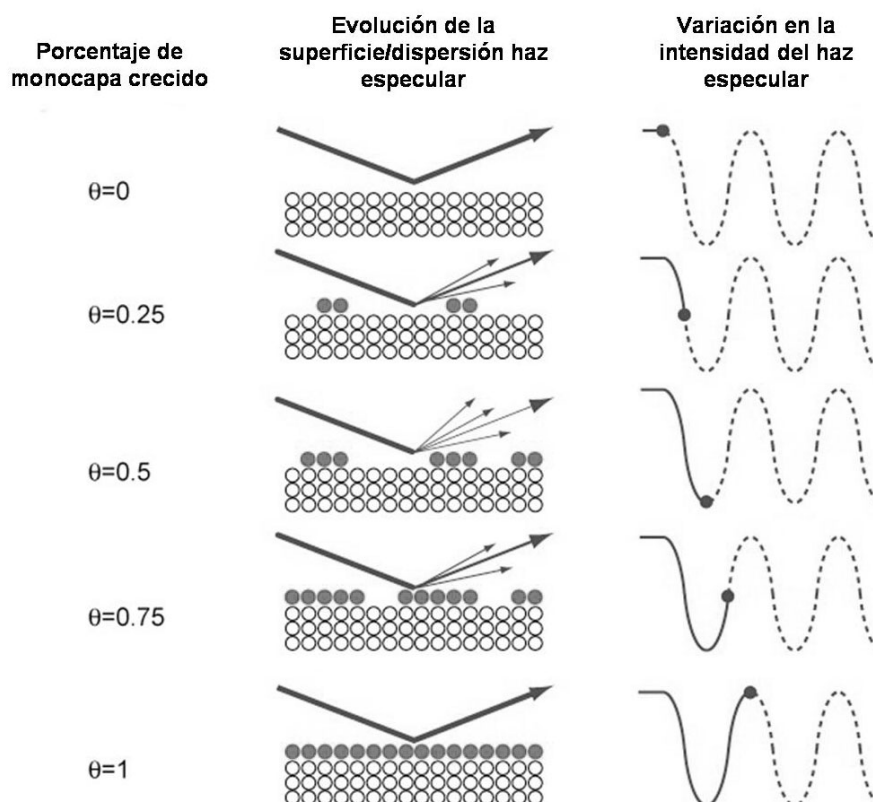


Fig. 2.5.- Representación esquemática del proceso de crecimiento de una monocapa atómica y la evolución de la intensidad del haz especular. Extraída y modificada de Ref [16].

Inicialmente, la superficie del sustrato está totalmente plana, obteniéndose un máximo de la intensidad del haz especular. A continuación, a medida que se crece material, comienzan a aparecer islas 2D que dispersan el haz especular en varias direcciones, disminuyendo así la intensidad colectada para un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia ($\theta=0-0.5$ en Fig. 2.5). El punto de mínima intensidad se corresponde justamente con el de mayor densidad de islas o máxima rugosidad de la superficie que tiene lugar cuando se ha crecido aproximadamente $\frac{1}{2}$ monocapa (ML) ($\theta=0.5$ en Fig. 2.5). A medida que se continúa depositando material por encima de este valor, la superficie va recuperando poco a poco su morfología plana hasta que se completa una monocapa, en cuyo caso el haz especular vuelve a tener una intensidad igual a la inicial ($\theta=1$ en Fig. 2.5).

De este modo, registrando estas oscilaciones del haz especular a lo largo del tiempo, podrá determinarse la velocidad de crecimiento del material sin más que medir el periodo de estas oscilaciones. En la Fig. 2.6 se muestran las oscilaciones del haz especular

correspondientes al crecimiento de una epitaxia de GaAs a $T_S=580\text{ }^{\circ}\text{C}$ para un flujo de As_4 , $\text{BEP}(\text{As}_4)=2\times 10^{-6}\text{ Torr}$, cuando el haz de electrones se hace incidir sobre la superficie a lo largo de la dirección cristalográfica [100]. En este caso, la velocidad de crecimiento de GaAs obtenida es de 1 ML/s. El amortiguamiento observado en las oscilaciones con el tiempo es debido a diferencias de fase en la cinética de crecimiento en diferentes puntos de la muestra debido a que la segunda monocapa puede empezar a formarse antes de completarse la primera, por lo que aparece una distribución aleatoria de recubrimientos en la superficie de la muestra. De esta forma se produce una pérdida de coherencia de los haces difractados entre las distintas zonas de la muestra [17].

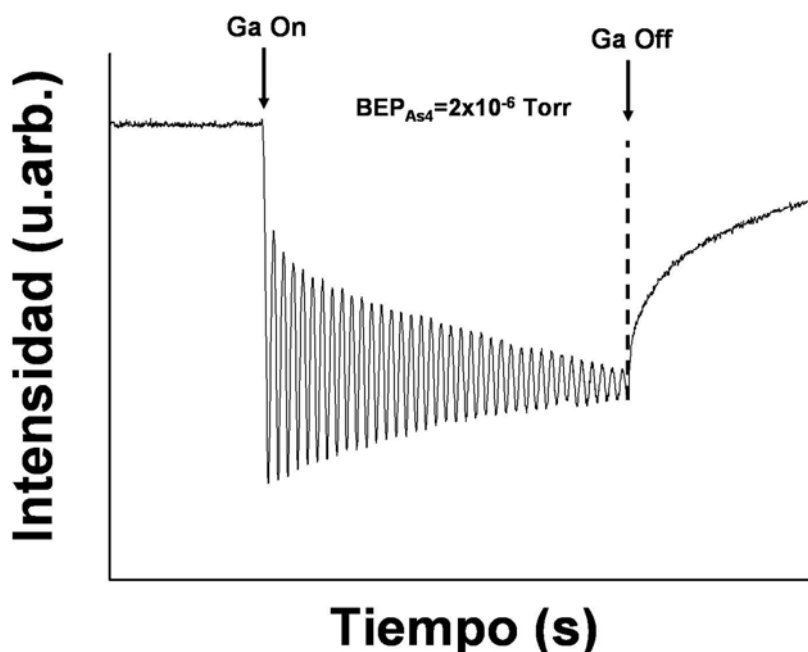


Fig. 2.6.- Oscilaciones del haz especular correspondientes al crecimiento de una capa de GaAs a $T_S=580\text{ }^{\circ}\text{C}$ para un flujo de As_4 , $\text{BEP}_{\text{As}_4}=2\times 10^{-6}\text{ Torr}$.

En los sistemas MBE del IMM, se utilizan cañones de electrones con un potencial de aceleración para el haz de unos 10 KV con un diámetro aproximado de 1 mm [18]. El ángulo de incidencia del haz puede variarse, variando para ello la intensidad de un campo magnético generado por unas bobinas de hilo de cobre debidamente instaladas en la campana de crecimiento. En estas condiciones, la λ de los electrones es de unos 0.01 nm, obteniendo un valor para el radio de la esfera de Ewald en torno a los 100 nm^{-1} , mayor que la periodicidad de la red recíproca de todos los materiales semiconductores caracterizados. Por ello, en el patrón de difracción podrán observarse varias barras.

A modo ilustrativo, en la Fig. 2.7 se muestran los patrones de difracción correspondientes a una reconstrucción superficial (2x4) sobre una superficie de GaAs(001) con el haz de electrones incidente paralelo a la dirección [110] (azimut [110]) (a) y $[1\bar{1}0]$ (azimut $[1\bar{1}0]$) (b). La Fig. 2.7(c) se corresponde con el patrón de difracción 3D característico de la formación de puntos cuánticos de InAs sobre una superficie de GaAs(001) en el azimut $[1\bar{1}0]$ (c).

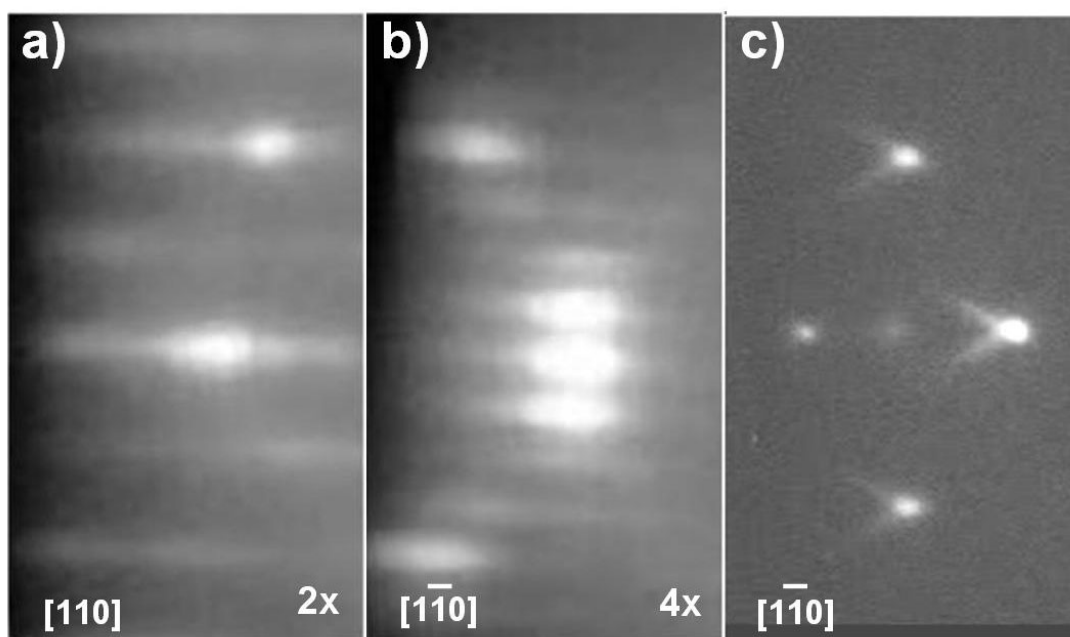


Fig. 2.7.- Patrones de difracción RHEED correspondientes a una reconstrucción (2x4) sobre una superficie de GaAs(001) en el azimut [110] (a) y $[1\bar{1}0]$ (b), y a unos puntos cuánticos de InAs sobre una superficie de GaAs(001) en el azimut $[1\bar{1}0]$ (c).

En el patrón de difracción correspondiente a los puntos cuánticos, además de puntos también pueden observarse unas barras oblicuas en forma de flecha (Fig. 2.5 (c)). El ángulo relativo formado entre estas barras y las barras correspondientes a una superficie 2D nos proporciona además información acerca del ángulo formado entre las facetas de los puntos cuánticos y la superficie de la muestra [19]. La intensidad en el brillo del punto es proporcional al volumen del punto cuántico formado [20]. De este modo, esta técnica nos ha permitido realizar estudios sobre la evolución de la morfología de la superficie para obtener información detallada del proceso de formación de puntos cuánticos. Dicho estudio será descrito en detalle en el capítulo 4.

2.1.4.1.- Medida de la velocidad de crecimiento.

Dado que el coeficiente de pegado (sticking) para los elementos del grupo III es igual a la unidad, la presión equivalente del haz será un parámetro directamente relacionado con la velocidad de crecimiento, ya que nos informa sobre el flujo de átomos que llegan a la superficie del sustrato por unidad de tiempo y superficie. En este sentido, la lectura del flujo de los elementos del grupo III podría ser una medida práctica de la velocidad de crecimiento en la superficie. No obstante, la lectura de esta medida depende fundamentalmente de la eficiencia de ionización del manómetro utilizado y de la geometría concreta de cada sistema, lo cual puede dificultar la reproducibilidad de los procesos de crecimiento a lo largo del tiempo o al intentar ser éstos traslados de unos sistemas a otros. Por lo tanto, para realizar el calibrado de la velocidad de crecimiento se procederá a la medida del periodo de las oscilaciones del haz especular del diagrama de difracción RHEED tal y como se ha explicado en el apartado anterior.

Por otra parte, el InAs presenta una diferencia en torno al 7% en su parámetro de red respecto al parámetro de red de sustratos de GaAs(001), por lo que el InAs no podrá crecerse conservando una superficie plana de manera indefinida sobre sustratos de GaAs(001), no siendo posible de este modo la medida de la velocidad de crecimiento de InAs mediante la medida del periodo de las oscilaciones del haz especular de manera directa. Para realizar este calibrado, se pueden seguir dos procedimientos distintos. Por un lado, se procedería al crecimiento de una capa de InGaAs para valores bajos de velocidad de crecimiento de InAs (<0.1 ML/s) y una velocidad fija de GaAs (~ 1 ML/s). De esta manera obtendríamos el crecimiento de una capa de InGaAs con un parámetro de red más parecido al del GaAs, por lo que se podrá crecer un espesor mayor de la capa conservando una superficie plana, obteniendo así suficientes oscilaciones de la intensidad del haz especular como para hacer una estimación fiel de la velocidad de crecimiento para el InGaAs. A continuación, para obtener finalmente la velocidad de crecimiento del InAs, bastaría restar a la velocidad obtenida para el InGaAs, la velocidad del GaAs. Por otra parte, el cálculo de la velocidad de crecimiento del InAs también se puede realizar contabilizando el tiempo que tarda en formarse puntos cuánticos auto-ensamblados 3D sobre la superficie (transición $2D \rightarrow 3D$ en RHEED), conociendo que el espesor crítico para la formación de los puntos cuánticos auto-ensamblados sobre superficies de GaAs(001) es de aproximadamente 1.7 ML para unos valores $BEP(As_4) = 2 \times 10^{-6}$ Torr y $T_S = 510$ °C.

2.1.4.2.- Medida cuantitativa del flujo de As sobre superficies de GaAs(001).

Para realizar la medida cuantitativa del flujo de As incidente sobre una superficie de GaAs(001) se realizó un calibrado de la velocidad de incorporación del As (ML/s) sobre superficies saturadas en Ga, en función de la presión equivalente del haz medida en el manómetro de ionización. Para realizar esta medida, se procedió a medir las oscilaciones del haz especular del diagrama de difracción RHEED cuando sobre una superficie de GaAs(001) a $T_s = 500$ °C sobre la que se han depositado varias monocapas de Ga, se hace incidir un flujo dado de As. De esta manera, se modifica la cinética de incorporación del As_4 sobre la superficie de GaAs(001) de forma que todos los átomos de As suministrados se incorporan al cristal. El número de oscilaciones del haz especular medidas viene determinado por el número de monocapas de Ga que se hayan depositado previamente. El periodo de estas oscilaciones será una medida del número de monocapas por segundo (ML/s) de átomos de As que llegan a la superficie para la lectura de $BEP(As_4)$ a la que se haya realizado el experimento.

2.1.4.3.- Medida de la temperatura de sustrato.

Para poder determinar la temperatura del sustrato de una manera reproducible con independencia del sistema experimental utilizado, utilizaremos un criterio basado en los cambios de reconstrucción superficial del GaAs(001), monitorizados mediante RHEED, al variar la temperatura del sustrato, bajo flujos de As_4 (condiciones estáticas) o en ausencia de cualquier flujo [21]. Este tipo de métodos se basan en el hecho de que para las condiciones típicas de crecimiento por MBE, el cambio de reconstrucción superficial es mucho más sensible a los cambios de temperatura del sustrato que a las variaciones del flujo del elemento V [11], de este modo, fijando un valor $BEP(As_4)$ y variando T_s mientras se observa el diagrama de difracción RHEED, es posible determinar, a partir del diagrama de fases de las reconstrucciones superficiales frente a T_s y $BEP(As_4)$, el valor de temperatura para el cual tiene lugar el cambio de una reconstrucción a otra, y establecer así la correspondencia entre el valor medido en el termopar y la temperatura real para dicho punto [22].

En concreto, para el calibrado de las temperaturas en este trabajo de tesis, se tomaron los pares de valores ($T_{termopar}$, T_{real}) para dos puntos perfectamente identificados: i) punto de desorción del óxido nativo de la superficie de GaAs(001) que se corresponde con una $T_{real}=600$ °C; ii) punto de transición de la reconstrucción superficial $(2 \times 4) \rightarrow c(4 \times 4)$ bajo un flujo de As_4 ($BEP(As_4) = 1 \times 10^{-6}$ Torr (2 ML/s)) durante el proceso de enfriamiento de la muestra, que se

corresponde con una $T_{\text{real}}=510\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23]. De esta manera, con estos dos puntos y suponiendo un comportamiento lineal para el rango de temperaturas $450\text{ }^{\circ}\text{C} - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, se obtiene un calibrado para el cálculo de las temperaturas reales del sustrato.

2.1.5.- Mecanismos de crecimiento por MBE.

2.1.5.1.- Crecimiento bidimensional o capa a capa.

Es el mecanismo predominante cuando el crecimiento se lleva a cabo sobre un sustrato ideal (plano, libre de contaminación y de defectos) y en condiciones óptimas de MBE: i) condiciones de $T_s \sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$, permitiendo a los átomos del grupo III cierta movilidad para migrar por la superficie y encontrar un sitio de nucleación adecuado; ii) $\phi_{\text{As}_4}/\phi_{\text{Ga}} \sim 10$, asegurando una superficie (2×4) estabilizada en As en un amplio rango de temperaturas. El flujo molecular de As_4 es suficiente para contrarrestar la desorción térmica del mismo y al mismo tiempo, aportar la cantidad necesaria para mantener la estequiometría del material que está creciendo.

Con estas condiciones y sobre un sustrato ideal, los átomos del grupo III tienen suficiente energía para migrar por la superficie hasta alcanzar otro átomo del grupo III y que se produzca la reacción dada por la expresión 2.1. Estos núcleos así formados son ahora centro de nucleación preferente para los siguientes átomos del grupo III que lleguen al sustrato, de modo que la islas 2D se extienden sobre la superficie hasta alcanzar una monocapa y recuperar la situación de partida de la superficie. En este modo de crecimiento se observará oscilación en la intensidad del haz especular en el diagrama de difracción RHEED.

2.1.5.2.- Propagación de escalones.

Manteniendo las mismas condiciones de crecimiento y para el caso en el que tuviéramos una distribución regular de escalones sobre la superficie del sustrato, los bordes de estos escalones actuarían como centros de nucleación preferente, de modo que el crecimiento se traducirá en un corrimiento progresivo de dichos bordes. Para este modo de crecimiento no se observará oscilación alguna en la intensidad del haz especular en el diagrama de difracción RHEED [24].

2.1.5.3.- Crecimiento 3D.

Si la temperatura del sustrato es baja o la relación ϕ_{As4}/ϕ_{Ga} no es la adecuada, disminuye la movilidad de los átomos del grupo III sobre la superficie, lo cual ocasiona un crecimiento 3D de los núcleos inicialmente formados, incluso sobre sustratos planos. La degradación sufrida por la superficie es detectada en el diagrama de difracción RHEED mediante la aparición de puntos difusos y poco intensos. Conviene destacar que este tipo de crecimiento puede darse, aún cuando las condiciones de crecimiento sean las adecuadas, si el sustrato de partida tiene una alta densidad de defectos, zonas contaminadas o una morfología superficial rugosa, ya que las zonas defectuosas o la presencia de impurezas actúan como centros de nucleación preferente distribuidos por la superficie del sustrato.

La disociación y por tanto la cinética de incorporación de las moléculas del grupo V es dependiente de la configuración atómica del elemento del grupo III en la que dicha incorporación tiene lugar. De esta forma la reacción química es más probable en un borde de escalón que en una superficie plana [24,25]. Consecuencia de esta fuerte dependencia de la cinética de reacción con la configuración atómica local, es que el proceso de crecimiento por MBE en condiciones reales sea una competición entre crecimiento 2D y propagación de escalones, dado que una superficie real siempre presenta una densidad determinada de éstos.

2.2.- Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

2.2.1.- Introducción.

La técnica AFM es una técnica de caracterización de la topografía de la superficie de los materiales, pudiendo suministrar información sobre sus propiedades físicas y/o químicas. Esta técnica se engloba dentro de las conocidas por la denominación de técnicas de microscopía de sonda local SPM (del inglés, "*Scanning Probe Microscopy*"). Gerard Binnig y Heinrich Rohrer fueron los inventores de la primera de las técnicas SPM, esto es, la técnica de microscopía de barrido de efecto túnel STM (del inglés, "*Scanning Tunneling Microscopy*") en el año 1982 [26]. En esta técnica se establece una corriente túnel entre una punta muy afilada y una superficie conductora, cuyo valor variará de forma exponencial en función de la distancia punta-muestra, siendo esta distancia del orden de 1 nm. Esta corriente servirá como parámetro de retroalimentación para mantener la punta siempre a una distancia fija de la superficie, donde los

desplazamientos relativos realizados para mantener constante el valor de esta corriente se emplearán para elaborar posteriormente un perfil de la morfología de la superficie con una resolución lateral y vertical del orden de 0.1 nm y 0.02 nm respectivamente [27].

La técnica AFM no fue desarrollada hasta el año 1986 por el mismo Gerard Binnig [28] como alternativa a la técnica STM para la caracterización de superficies no conductoras. Esta nueva técnica está basada en las fuerzas de interacción entre los átomos de una punta de tamaño nanométrico y los átomos de la superficie de la muestra. Sus aplicaciones son muy amplias y abarcan desde la caracterización morfológica con resolución atómica [29,30] hasta la modificación de superficies [31]. Entre estas últimas, se encuentra la técnica de oxidación local mediante AFM para la modificación de superficies de GaAs(001), técnica fundamental para el desarrollo de este trabajo de tesis que se describirá en detalle en el capítulo 3 de esta memoria. Básicamente esta técnica consiste en aplicar un voltaje entre la punta de AFM y la muestra, mediante el cual se induce la formación de un cuello de agua de dimensiones nanométricas entre ambos que hará las veces de célula electroquímica. Como resultado de las reacciones de oxidación/reducción que tienen lugar en dicha célula, se obtiene una estructura de óxido de dimensiones nanométricas sobre la superficie en la zona situada justo debajo de la punta.

Básicamente, la técnica de medida de topografía por AFM consiste en desplazar una punta de tamaño nanométrico situada en el extremo de una micro-palanca sobre la superficie de la muestra manteniendo en todo momento una interacción constante entre punta y muestra (ver Fig. 2.8). Para ello, se hace incidir sobre la micro-palanca un haz láser cuyo reflejo se detecta en un fotodiodo segmentado en cuatro partes. La topografía de la superficie de la muestra se obtendrá a partir de las variaciones que experimenta la deflexión de la micro-palanca para mantener constante la interacción entre la punta y la muestra a medida que la punta se desplaza sobre la superficie. Estas variaciones serán detectadas por el fotodiodo.

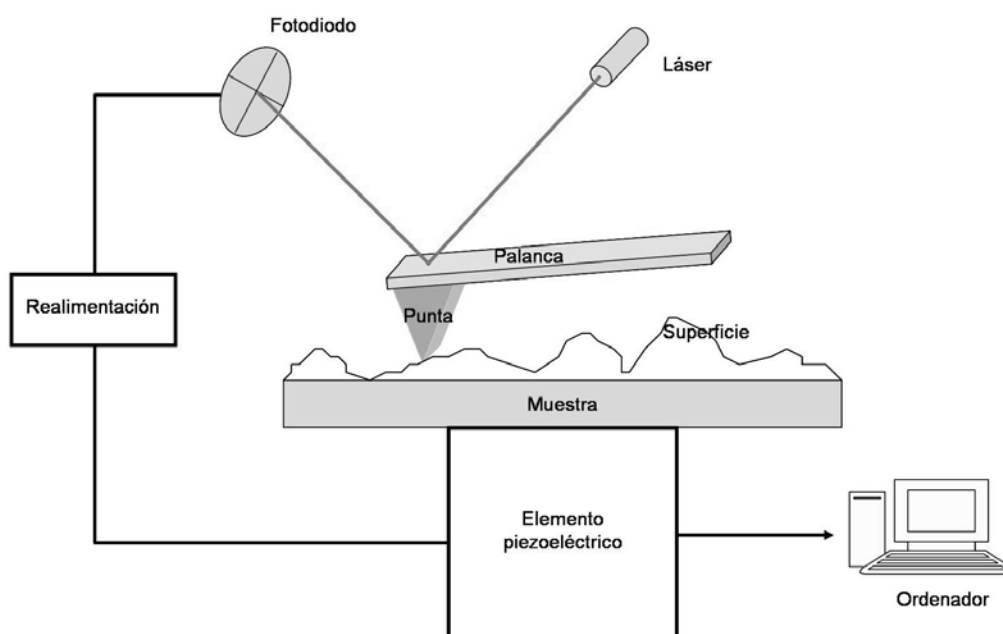


Fig. 2.8.- Representación esquemática del funcionamiento de un sistema AFM.

La luz que llega a un fotodiodo genera una corriente que si se hace pasar a través de una resistencia, nos dará una señal en voltaje que será proporcional a la intensidad de la luz colectada. Esta señal transformada en voltaje será la que vamos a detectar en nuestro sistema experimental. La señal de salida del fotodiodo partido en cuatro partes se puede configurar de dos formas distintas dependiendo de la información que queramos registrar durante el proceso de medida. Si queremos detectar desplazamientos verticales (deflexión de la micro-palanca) del haz láser, se efectuará la diferencia entre la señal de salida de la parte superior e inferior del fotodiodo (señal registrada en los dos cuadrantes superiores menos la señal registrada en los dos cuadrantes inferiores). En el caso de estar interesados en detectar desplazamientos horizontales (torsión de la micro-palanca), se realizará la diferencia de la señal registrada por los dos cuadrantes de la izquierda y los dos cuadrantes de la derecha.

En este trabajo de tesis estaremos interesados solo en la información obtenida a través de las variaciones de la deflexión en vertical de la micro-palanca. En la Fig. 2.9 se muestra un esquema de la posición del haz láser en el fotodiodo en distintos momentos del proceso de medida.

Previamente a que la punta interaccione con la superficie a caracterizar, el sistema se alinea de forma que el haz láser reflejado incida en el centro del fotodiodo. De este modo, la señal de salida será cero (Fig. 2.9(a)). A continuación se procede a aproximar la punta a la muestra hasta que ambas entran en interacción, produciéndose una deflexión de la micro-

palanca, la cual es detectada en el fotodiodo por una variación en la señal colectada por éste (Fig. 2.9(b)). Este grado de deflexión de la micro-palanca será nuestro *setpoint* o punto de trabajo, el cual se mantendrá constante durante los barridos de la punta sobre la muestra en el proceso de medida de la morfología de la superficie mediante un sistema de retroalimentación. Debido a la rugosidad de la superficie, la micro-palanca variará su estado de deflexión al realizar los desplazamientos sobre ésta, lo que conlleva una variación de la posición del haz láser en el fotodiodo al variar el ángulo de reflexión del haz láser sobre la micro-palanca (círculo rallado en Fig. 2.9(c)). Consecuentemente, el sistema de retroalimentación modificará los voltajes aplicados al piezoeléctrico al que está fijada la muestra, elongándolo o contrayéndolo según sea la morfología de la superficie, para poder mantener constante el *setpoint* seleccionado. Estas variaciones en los voltajes aplicados al piezoeléctrico son traducidas directamente a nanómetros una vez que los datos han sido adquiridos y procesados por el software de control, estableciéndose así un mapa tridimensional de la topografía de la superficie, donde a cada par de valores (X,Y) le corresponde un valor Z de altura.

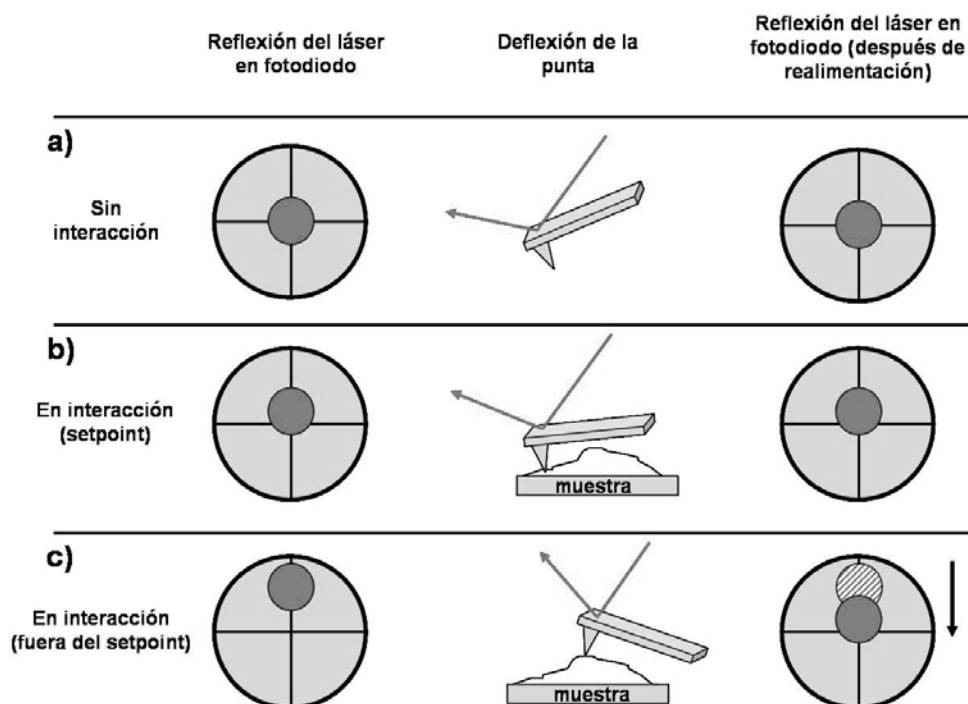


Fig. 2.9.- Representación esquemática del funcionamiento del proceso de medida de un AFM para el caso en el que la deflexión de la micro-palanca es utilizada como parámetro de retroalimentación. Se muestra la posición del haz del láser reflejado (punto rojo) en el fotodiodo antes y después del proceso de retroalimentación (izquierda y derecha). En la parte central se indica el grado de deflexión de la micropalanca. Se presentan distintas situaciones: punta alejada de la muestra (a), punta en interacción con la muestra para un punto de trabajo o *setpoint* dado (b), y punta deflectada al iniciarse el movimiento sobre la superficie (c).

2.2.2.- Modos de medida.

Dependiendo de las aplicaciones a las que se destine la técnica AFM, ésta se llevará a cabo en distintos modos de operación. Cada uno de ellos se distinguirá principalmente por la interacción dominante entre la punta y la muestra, siendo ésta debida a fuerzas repulsivas de corto alcance para el modo de contacto, fuerzas de Van der Waals para los modos dinámicos o magnética para realizar medidas de los dominios magnéticos presentes en una superficie mediante microscopía de fuerzas magnéticas MFM (del inglés, “*Magnetic Force Microscopy*”).

Entre todos ellos, los modos más extendidos en el uso de la técnica son el modo de contacto [28] que básicamente ha sido descrito en el apartado anterior, y los modos dinámicos [32]. En los modos dinámicos, la micro-palanca se hace oscilar con una amplitud dada y a una frecuencia próxima a su frecuencia de resonancia sobre la superficie de la muestra. Para ello se aplica un voltaje en alterna a un pequeño elemento piezoeléctrico en contacto con el “*chip*” en el que está integrada la micro-palanca. En función del parámetro que se vaya a utilizar en el proceso de retroalimentación (amplitud o frecuencia), se distinguen el modo de *modulación de amplitud* [33] y el modo de *modulación de frecuencia* [34]. Cuando la punta entra en interacción con la muestra se produce un cambio tanto de la amplitud como de la frecuencia y la fase de oscilación. Para poder realizar la medida de la morfología superficial es necesario mantener el *setpoint* o parámetro de retroalimentación constante, que en este caso (modos dinámicos) puede ser la amplitud o la frecuencia de oscilación de la micro-palanca. El proceso de medida/retroalimentación es totalmente análogo al descrito en el apartado anterior.

El *modo de contacto* queda restringido a medidas de superficies duras (no biológicas principalmente) y tiene como principal ventaja la mayor resolución en las imágenes debido a una alta interacción entre la punta y la muestra. Su gran inconveniente es la elevada fricción entre la punta y la muestra que provoca un gran y rápido deterioro de las puntas [35]. Los modos dinámicos son utilizados para la caracterización de muestras blandas o en aplicaciones donde se quiera evitar tanto como sea posible el contacto físico entre la punta y la muestra [35,36].

En la Fig. 2.10 se representa la *amplitud de oscilación* de la micro-palanca normalizada a la amplitud de oscilación libre frente a la distancia entre la punta y la muestra obtenida en nuestro sistema experimental. A medida que la punta empieza a acercarse a la superficie de la muestra (región 1 en la curva), la amplitud de oscilación comienza a amortiguarse como consecuencia de las fuerzas de interacción entre punta y muestra que serán de carácter atractivo durante este tramo o *rama de baja amplitud*. En el punto A se produce un abrupto aumento en la

amplitud de oscilación. Entramos en un régimen o *rama de alta amplitud* donde las fuerzas de interacción mayoritarias son de tipo repulsivo y que se mantendrá hasta el punto 2 donde la amplitud de oscilación se hace cero (distancia punta-muestra = 0) [37]. Al realizar el proceso inverso pasaremos del régimen de alta amplitud al de baja amplitud (punto B), observándose una histéresis en esta transición, hasta llegar a la región 4 de la curva, en donde la micro-palanca se encuentra en régimen de oscilación libre (sin interacción con la superficie de la muestra). Ambos fenómenos, cambio de régimen de medida e histéresis, no siempre tienen lugar en los mismos puntos de la curva, mostrando una fuerte dependencia con la amplitud de oscilación libre de la micro-palanca, siendo observados para valores de ésta < 60 nm. Para valores más altos de la amplitud de oscilación libre, las fuerzas de interacción serán mayormente de tipo repulsivo en prácticamente todo el recorrido de la curva [37].

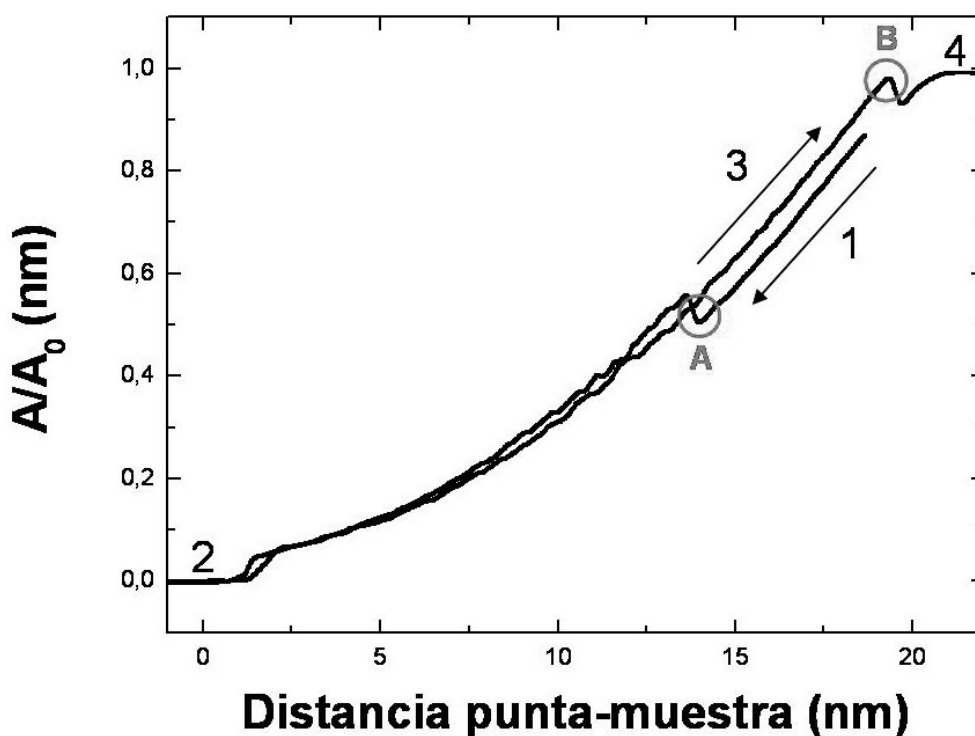


Fig. 2.10.- Curva experimental de la variación de la amplitud de oscilación normalizada a la amplitud oscilación libre en función de la distancia entre la punta de AFM y la muestra.

Un aspecto importante a destacar es que cuando trabajamos en el *régimen de alta amplitud*, tendremos contacto físico entre punta y muestra al final de cada oscilación, mientras que en el *régimen de baja amplitud* el tiempo de contacto puede disminuirse hasta valores nulos, conociéndose a estos modos de operación como “modo tapping” y “modo de no-contacto” respectivamente [38]. Se ha conseguido realizar medidas en este último régimen de medida de

muestras blandas con gran resolución, mientras que utilizando cualquier otro modo de operación estas muestras quedan totalmente deterioradas [36]. La desventaja de este modo de operación (*modo de no-contacto*) es que requiere bajas velocidades de barrido para obtener imágenes con alta resolución, mientras que entre sus ventajas conviene destacar una baja fricción entre punta y muestra preservando de este modo la morfología de la punta durante más tiempo. Además, utilizando este modo de medida aseguramos que la superficie de la muestra no quede alterada como consecuencia de posibles efectos originados por el contacto entre la punta y la muestra.

Estos dos regímenes de alta y baja amplitud se corresponden con las posibles soluciones de la ecuación que rige la dinámica de la micro-palanca oscilando sobre una superficie (expresión 2.2) [39], pudiéndose establecer una coexistencia de estados de oscilación, los cuales surgen como consecuencia de que las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra no tengan un carácter lineal [40].

$$m \frac{dz^2}{d^2t} = -kz - \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + F_{ts} + F_0 \cos \omega t \quad (2.2)$$

En esta expresión $F_0 \cos(\omega t)$ es la señal de excitación que se aplica a la micro-palanca, m , k , ω_0 y Q son la masa, constante elástica, frecuencia de resonancia y factor de calidad de la micro-palanca respectivamente. Las variables F_{ts} y z son la fuerza de interacción entre la punta y la muestra y la posición de la punta respecto a la superficie de la muestra.

2.2.3.- Selección de las condiciones óptimas de trabajo.

2.2.3.1.- Puntas utilizadas en los experimentos.

Sin ningún lugar a dudas, las propiedades físicas tanto de la micro-palanca como de la punta van a determinar tanto el modo de medida más conveniente como la resolución de la medida en sí misma. Una micro-palanca con una constante elástica inapropiada, fabricada de un material no adecuado o con un diseño erróneo podría mostrar resonancias a las frecuencias usuales presentes en un laboratorio debidas a posibles ruidos acústicos y/o mecánicos (típicamente de decenas de Hz), introduciendo de este modo ruido en la medida. Por otra parte, una punta con un radio de 100 nm no podrá resolver lateralmente de manera efectiva motivos de dimensiones inferiores a 200 nm, limitando por completo la resolución de la medida.

Es bien sabido que la frecuencia de resonancia (f_0) es directamente proporcional a la constante elástica (k) e inversamente proporcional a la masa (m) de la micro-palanca ($f_0 = (1/2\pi)(k/m)^{1/2}$). Por otra parte, la constante elástica dependerá del módulo de Young (E) del material utilizado y de las dimensiones de la micro-palanca ($k = Ed^3w/4L$), donde d es el espesor, w la anchura y L la longitud. Por lo tanto, para un buen diseño de las micro-palancas, se deberá tener en cuenta tanto las dimensiones de ésta (ancho, espesor y longitud), como el material del que están fabricadas. Este diseño de la micro-palanca dependerá del modo de medida y de su aplicación, siendo las micro-palancas más duras (mayor valor para k) aptas para medidas en *modos dinámicos*, mientras que las más blandas (menor valor para k) se reservarán para su uso en *modo de contacto*, ambas con frecuencias de resonancia del orden de KHz, aumentando de este modo la relación señal/ruido. Por otra parte, para su aplicación en la modificación de superficies mediante la técnica de oxidación local, debido a la elevada interacción electrostática entre la punta y la muestra, será conveniente utilizar micro-palancas duras para evitar que la punta y la muestra colapsen durante el proceso de oxidación. Además, estas puntas deberán de ser conductoras para asegurar que el proceso electroquímico tenga lugar tal y como se explicará en detalle en el siguiente capítulo.

En base a estos argumentos, en la Fig. 2.11 se muestran las características (valores nominales) de las micro-palancas utilizadas en todos los experimentos de este trabajo de tesis (medidas en modo de modulación en amplitud y proceso de fabricación de substratos grabados). Estas micro-palancas están fabricadas en Si dopado tipo n^+ (marca Nanosensors).

Longitud (L)	125 μm
Ancho (w)	30 μm
Espesor (d)	4 μm
Constante elástica	42 N/m
Frecuencia de resonancia	330 KHz

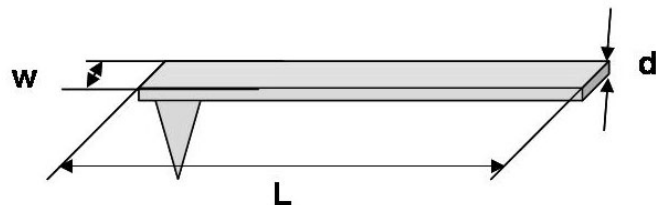


Fig. 2.11.- Esquema detallado de las características de las micro-palancas utilizadas para realizar los experimentos en esta tesis.

2.2.3.2.- Modo de medida AFM.

Debido a que muchas de las superficies medidas en este trabajo serán posteriormente recrecidas en el sistema MBE, nuestro interés se centra principalmente en los modos de medida dinámicos y en concreto, en el de modulación en amplitud en régimen de *no-contacto*, el cuál se utilizará para la caracterización y fabricación de todas las muestras presentadas en este trabajo. Mediante este modo de medida se evitará en gran medida la interacción física entre la punta y la muestra, aumentado por un lado el tiempo de vida de la punta, y disminuyendo el riesgo de dañado de la superficie de la punta y la muestra en el proceso de medida. Por lo tanto, una vez realizada la aproximación a la muestra, tomaremos la precaución de utilizar en la medida de lo posible un *setpoint* adecuado, con el objetivo de trabajar dentro de la rama de baja amplitud, esto es, lo más próximo posible al correspondiente a la amplitud de oscilación libre, procurando que ésta no sea superior a los 50-60 nm.

Además, el modo de medida de *no-contacto* permite variar la distancia entre la punta y la superficie de la muestra, que como veremos en el siguiente capítulo resulta de gran interés para el control de la forma y el tamaño de las estructuras de óxidos fabricadas en el proceso de oxidación local.

2.2.4.- Descripción del sistema experimental.

El sistema AFM comercial marca Nanotec, utilizado en el trabajo que se presenta en esta memoria de tesis doctoral, está compuesto básicamente de:

- Una cabeza de AFM: contiene básicamente un láser, unos prismas para direccionamiento del haz del láser, los contactos a través de los cuales se aplican los voltajes a la micro-palanca, un fotodiodo partido en cuatro regiones y un portachips que contiene al chip (sustenta a una micro-palanca a la que se encuentra unida la punta). Acoplado a la micro-palanca hay un pequeño piezoeléctrico para hacer oscilar a la micro-palanca al que se le puede aplicar una señal de excitación de hasta 10V en un rango de frecuencias desde 1 Hz hasta 2 MHz. Mediante unos tornillos micrométricos pueden realizarse desplazamientos laterales XY de la punta sobre la muestra de manera muy precisa hasta un rango máximo de 6 mm.
- Elemento piezoeléctrico: está dividido en cuatro segmentos longitudinales que nos permiten realizar los desplazamientos laterales XY de la muestra aplicando

voltajes de manera alternada sobre cada uno de ellos [41,42]. Para los desplazamientos verticales se utilizará otro electrodo situado en el interior del cilindro. Las dimensiones máximas de las medidas que pueden realizarse tanto lateral como verticalmente vienen determinadas por la capacidad máxima de elongación del piezoeléctrico en dichas direcciones, siendo para nuestro caso de $70\mu\text{m} \times 70\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$ en las direcciones X, Y y Z respectivamente. La resolución de los desplazamientos realizados por el elemento piezoeléctrico es de unos 3.7 \AA y 0.3 \AA en las direcciones X-Y y Z, respectivamente. Las frecuencias máxima y mínima en los barridos son 0.001 Hz y 800 Hz , respectivamente.

- Una base: sustenta a toda la estructura y permite desplazamientos laterales XY de toda la estructura mediante unos tornillos que permiten realizar desplazamientos de hasta 19 mm en X y 26 mm en Y.
- Una mesa antivibraciones: evita vibraciones mecánicas que pudieran afectar a la medida.
- Sistema electrónico de control: controla las señales de entrada/salida y está controlado a su vez por un ordenador. Mediante este sistema electrónico se pueden aplicar voltajes al elemento piezoeléctrico y a la micro-palanca de hasta $\pm 150\text{V}$. Para realizar las litografías se dispone de un software especialmente diseñado por Nanotec (WSxM) [43].
- Montaje óptico con una cámara CCD: sirve para la localización espacial en XY de motivos sobre la superficie con una lupa que nos permite obtener una amplificación óptica final entre un factor 138.6 y 891 , con una resolución en las imágenes de 640×480 .

2.3.- Fotoluminiscencia (PL).

El estudio de las propiedades ópticas de las estructuras semiconductoras fabricadas en este trabajo se ha llevado a cabo mediante la técnica de fotoluminiscencia PL (del inglés, “*PhotoLuminescence*”). Esta técnica consiste básicamente en obtener el espectro de emisión de la muestra después de que ésta haya sido excitada mediante luz. Cuando la energía de excitación es superior al *gap* de energía del material semiconductor que se va a caracterizar, promocionamos electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, generando al

mismo tiempo huecos en la primera. Los pares electrón-hueco así foto-generados se relajarán hasta niveles de menor energía mediante la emisión de fonones o excitaciones de la red de átomos antes de recombinarse radiativa o no radiativamente, dependiendo de las propiedades del material y la temperatura. En el proceso de recombinación radiativa se emitirá un fotón por cada par electrón-hueco de una energía igual a la diferencia de energía entre los niveles del electrón y el hueco, siendo mayor la probabilidad de las transiciones de menor energía. La energía del láser utilizado es seleccionada dependiendo principalmente de los materiales y/o las estructuras que se vayan a caracterizar. Otro aspecto que determinará la selección de la longitud de onda de excitación utilizada es la región de material que interesa caracterizar, ya que la longitud de penetración del haz láser (longitud en la que la energía de éste es absorbida) determinará las zonas en el material en las que se foto-generan los pares electrón-hueco. Esta longitud de penetración es inversamente proporcional al coeficiente de absorción del material para la longitud de onda correspondiente a la energía de excitación.

En el caso de materiales semiconductores, el espectro de emisión obtenido mediante PL nos aportará información acerca de la estructura de bandas del material. En el caso de las nanoestructuras semiconductoras, los espectros de PL nos proporcionará esencialmente información acerca de la estructura de niveles energéticos de las nanoestructuras.

Todos los resultados experimentales obtenidos mediante PL fueron realizados en el laboratorio de óptica del IMM. En la Fig. 2.12 se muestra un esquema del montaje experimental del sistema para la caracterización mediante PL utilizado en este trabajo.

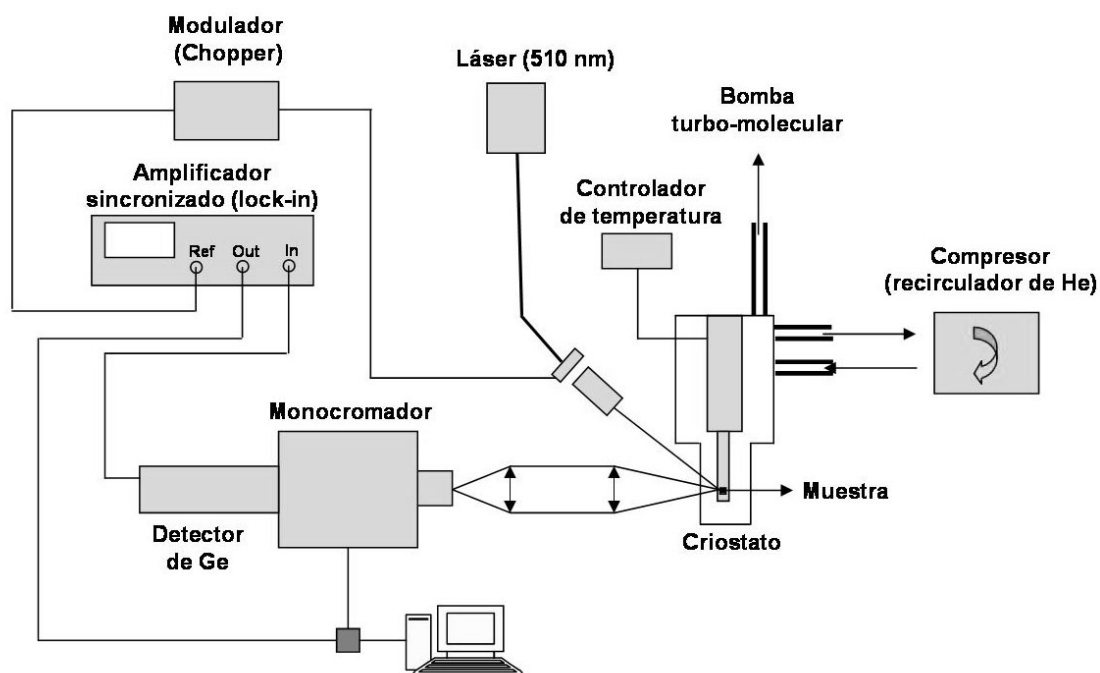


Fig. 2.12.- Esquema del montaje experimental del sistema de PL utilizado para la realización de la caracterización óptica de las muestras en esta memoria de tesis.

Para la caracterización de las muestras se utilizó como fuente de excitación un diodo láser con emisión en 532 nm (2.33 eV). El haz de láser es modulado utilizando un “chopper” o modulador óptico a una frecuencia de 170 Hz, la cual es introducida al amplificador sincronizado o “lock-in” como referencia y así poder discriminar entre señales de ruido y señales emitidas por la muestra como respuesta a la excitación. A continuación, el haz es focalizado en la zona donde está situada la muestra mediante un sistema óptico de lentes, obteniendo finalmente un tamaño en el diámetro de la sección transversal del haz láser de unas 90 μm .

La señal de PL emitida por la muestra es colectada y focalizada mediante un sistema de dos lentes en la entrada de un monocromador simple de 0.22 m de distancia focal. Para evitar que posibles reflejos del haz láser puedan llegar al detector, entre estas dos lentes se sitúa un filtro pasa-alta con una longitud de onda de corte justo por encima de la longitud de onda del láser.

La muestra se adhiere mediante grasa de vacío a un dedo frío de cobre de un criostato refrigerado por gas de He en circuito cerrado. El vacío necesario para conseguir el aislamiento térmico indispensable para alcanzar temperaturas criogénicas, se consigue mediante el bombeo del criostato con una turbo-molecular que permite obtener en el sistema una presión del orden de hasta 10^{-6} Torr. Para controlar la temperatura, se dispone de un sensor y una resistencia

situados en el extremo del dedo frío, conectados a un controlador de temperatura. Mediante este sistema se puede variar la temperatura en un rango entre 20K y 300K manteniendo en todo momento condiciones de vacío.

La potencia de la señal excitadora puede cambiarse variando la intensidad de corriente en el láser o interponiendo filtros neutros en el camino del láser antes de que éste llegue a incidir sobre la muestra. Estos filtros también serán utilizados para disminuir la potencia de la señal colectada para evitar una posible saturación del detector.

La señal emitida por la muestra pasa a través de un monocromador el cual consta de una red de difracción de 600 líneas/nm (red X2, blaze=1500 nm). La señal que sale del monocromador es detectada por un detector de Ge refrigerado mediante nitrógeno líquido. Este detector muestra una gran sensibilidad en un rango de longitudes de onda entre 800 nm y 1700 nm (1.55 eV – 0.73 eV), por lo que resulta muy adecuado para la caracterización de los puntos cuánticos de InAs sobre substratos de GaAs estudiados en esta tesis, que presentan una emisión típica en torno a una longitud de onda de unos 1100 nm. Este detector generará un voltaje de salida proporcional a la intensidad registrada para cada una de las longitudes de onda exploradas. La señal detectada es llevada al *lock-in*. Este tipo de detección en fase mediante un amplificador sincronizado permite obtener espectros con una extraordinaria relación señal/ruido. Para las medidas de los espectros realizados en este trabajo se ha tomado un tiempo de integración de 0.3s y una resolución espectral de 0.5 nm.

2.4.- Bibliografía.

- 1 "Molecular beam epitaxy", A.Y. Cho, and J.R. Arthur, Prog. Solid State Chem. **10**, 157 (1975).
- 2 "Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V-Verbindungen", K.G. Günther, Z. Naturforsch. **13a**, 1081 (1958).
- 3 "Interaction of Ga and As₂ Molecular Beams with GaAs", J.R. Jr. Arthur, J. Appl. Phys. **39**, 4039 (1968).
- 4 "Tesis doctoral: Crecimiento y caracterización de hilos cuánticos de Arseniuro de Indio sobre sustratos de Fosfuro de Indio (InAs/InP)", D. Fuster, Universidad de Valencia (2005).
- 5 "Tesis doctoral: Epitaxia por haces moleculares (MBE) de heteroestructuras semiconductoras III-V con fuerte desajuste de parámetros de red", A. Ruiz, Universidad Complutense de Madrid (1989).
- 6 "Evaluation of surface kinetic data by the transform analysis of modulated molecular beam measurements", T.C. Foxon, M.R. Boundry, and B.A. Joyce, Surface Science **44**, 69 (1974).
- 7 "Interaction kinetics of As₄ and Ga on {100} GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique", C.T. Foxon, and B.A. Joyce, Surface Science **50**, 434 (1975).
- 8 "Interaction kinetics of As₂ and Ga on {100} GaAs surfaces", C.T. Foxon, and B.A. Joyce, Surface Science **64**, 293 (1977).
- 9 "A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces", John E. Mahan, Kent M. Geib, G.Y. Robinson, and Robert G. Long, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3692 (1990).
- 10 "<http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm>"
- 11 "Molecular Beam Epitaxy. Applications to key materials. Noyes Publication.", F.C. Farrow, (1995).
- 12 "Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces", M.G. Lagally, D.E. Savage, and H.G. Tringides, P.K. Larsen and D.J. Dobson, Eds. Plenum Press. NATO ASI Series B 188, 139 (1988).
- 13 "Analysis of reflection high-energy electron-diffraction data from reconstructed semiconductor surfaces", B.A. Joyce, J.H. Neave, P.J. Dobson and P.K. Larsen, Phys. Rev. B **29**, 814 (1984).
- 14 "Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observations", J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson, and N. Norton, Appl. Phys. A **31**, 1 (1983).
- 15 "Damped oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE", J.M. Van Hove, C.S. Lent, P.R. Pukite, and P.I. Cohen, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 741 (1983).
- 16 "http://www.pascal-co-ltd.co.jp/English/PLD01E_Principle.html"
- 17 "Tesis doctoral: Crecimiento y caracterización de GaAs sobre Si por epitaxia de haces moleculares", Y. González, Universidad Complutense de Madrid (1991).
- 18 "Tesis doctoral: Nanoestructuras autoensambladas mediante epitaxia por haces moleculares de InAs sobre sustratos de GaAs(001): de los puntos cuánticos a los anillos cuánticos", D. Granados, Universidad Autónoma de Madrid (2006).
- 19 "RHEED metrology of Stranski–Krastanov quantum dots", A. Feltrin, and A. Freundlich, J. Cryst. Growth **301**, 38 (2007).

- 20 "Desorption of InAs quantum dots", Ch. Heyn, and W. Hansen, J. Cryst. Growth **251**, 218 (2003).
- 21 "Enabling electron diffraction as a tool for determining substrate temperature and surface morphology", V.P. LaBella, D.W. Bullock, C. Emery, Z. Ding, and P.M. Thibado, Appl. Phys. Lett. **79**, 3065 (2001).
- 22 "Surface reconstruction phase diagrams for InAs, AlSb, and GaSb", A.S. Bracker, M.J. Yang, B.R. Bennett, J.C. Culbertson, and W.J. Moore, J. Cryst. Growth **220**, 384 (2000).
- 23 Comunicación privada del Dr. J.M. Ripalda (grupo MBE , IMM).
- 24 "Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces—a new approach to surface diffusion measurements", J.H. Neave, P.J. Dobson, and B.A. Joyce, Appl. Phys. Lett. **47**, 100 (1985).
- 25 "Role of Surface Molecular Reactions in Influencing the Growth Mechanism and the Nature of Nonequilibrium Surfaces: A Monte Carlo Study of Molecular-Beam Epitaxy", S.V. Ghaisas, and A. Madhukar, Phys. Rev. Lett. **56**, 1066 (1986).
- 26 "Scanning tunneling microscopy", G. Binnig, and H. Rohrer, Helv. Phys. Acta **55**, 726 (1982).
- 27 " 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space", G. H. Rohrer Binnig, Ch. Gerber, and G. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- 28 "Atomic Force Microscope", G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 29 "True Atomic Resolution by Atomic Force Microscopy Through Repulsive and Attractive Forces", F. Ohnesorge, and G. binnig, Science **260**, 1451 (1993).
- 30 "Atomic-resolution of the silicon (111)- 7×7 surface by atomic force microscopy", F.J. Giessibl, Science **267**, 68 (1995).
- 31 "Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air", J. A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek, and J.Bennett, Appl. Phys. Lett. **56**, 2001 (1990).
- 32 "Dynamic atomic force microscopy methods", and R. Pérez García R., Surface Science Reports **47**, 197 (2002).
- 33 "Atomic force microscope—force mapping and profiling on a sub 100-Å scale", Y. Martin, C.C. Williams, and H.K. Wickramasinghe, J. Appl. Phys. **61**, 4723 (1987).
- 34 "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity", T. R. Albrecht, P. Grtitter, D. Horne, and D. Rugar, J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).
- 35 "Deformation, Contact Time, and Phase Contrast in Tapping Mode Scanning Force Microscopy", J. Tamayo, and R. García, Langmuir **12**, 4430 (1996).
- 36 "High-Resolution Imaging of Antibodies by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy: Attractive and Repulsive Tip-Sample Interaction Regimes", A. San Paulo, and R. García, Biophysical Journal **78**, 1599 (2000).
- 37 "Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy", Ricardo García and Alvaro San Paulo, Phys. Rev. B **60**, 4961 (1999).
- 38 "Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface", R. García, and A. San Paulo, Phys. Rev. B **61**, R13381 (1999).

- 39 "Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic
force microscopy", R. García, and A. San Paulo, Phys. Rev. B **60**, 4961 (1999).
- 40 "Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy", Álvaro San Paulo
and Ricardo García, Phys. Rev. B **66**, 041406~R (2002).
- 41 "The behavior and calibration of some piezoelectric ceramics used in the STM",
S. Vieira, IBM J. Res. Develop. **30**, 553 (1986).
- 42 "Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy", G.
Binnig, and D. Smith, Rev. Sci. Instr. **57**, 1688 (1986).
- 43 "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for
nanotechnology", I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, and J.
Colchero, Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).

Capítulo 3: La técnica de oxidación local mediante microscopía de fuerzas atómicas.

Para la fabricación de los substratos grabados utilizados en este trabajo de tesis doctoral se hace uso de la técnica de oxidación local mediante AFM. Esta técnica ha sido estudiada y desarrollada en detalle con el objetivo de controlar tanto el proceso de fabricación como el diseño de los grabados. En este capítulo se presentan los fundamentos de esta técnica y los resultados experimentales obtenidos, los cuales demuestran que escogiendo adecuadamente las condiciones de trabajo, puede controlarse tanto el diseño como la forma y tamaño de los motivos que componen nuestro grabado dentro de la escala nanométrica, para su aplicación en la obtención de distribuciones ordenadas de puntos cuánticos en un posterior proceso de crecimiento epitaxial que será descrito en el capítulo 4.

3.1.- Introducción.

Los primeros resultados experimentales sobre la modificación de superficies mediante técnicas SPM fueron realizados en los años 90 haciendo uso de un STM [1,2]. Esta técnica, además de ser usada para la caracterización morfológica de superficies metálicas y semiconductoras, se ha utilizado para la manipulación atómica sobre este tipo de superficies. Entre sus grandes desventajas destacan que es una técnica que no puede ser aplicada sobre cualquier tipo de superficie, y que requiere aplicar un voltaje entre la punta y la muestra en el proceso de caracterización, lo que puede conllevar una modificación de dicha superficie en el proceso de medida.

La técnica de AFM está basada en fenómenos de interacción entre una punta de tamaño nanométrico y la superficie de un material. Mediante esta técnica se han desarrollado diversos métodos de modificación de superficies dependiendo del carácter de la interacción entre la punta y la muestra, pudiendo ser ésta fundamentalmente mecánica, electrostática y/o electroquímica. Mediante AFM se han realizado modificaciones sobre superficies biológicas [3], resinas [4],

superficies metálicas [5,6] y superficies semiconductoras [7,8] entre otras. El gran éxito de la técnica AFM como herramienta para la modificación de las superficies reside en la gran versatilidad que le confiere el hecho de que sea una técnica que pueda utilizarse sobre cualquier tipo de superficie, con resolución nanométrica (debido a las dimensiones de la punta) y en cualquier tipo de atmósfera. Además, a diferencia de la técnica STM, en la técnica AFM no es necesario aplicar un voltaje entre la punta y la muestra para realizar la caracterización morfológica de una superficie, con lo que evitamos introducir modificaciones no intencionadas sobre ésta durante la medida.

Entre los distintos tipos de interacción utilizados para modificar superficies, destacan por su amplia difusión las de carácter electroquímico. En concreto, la técnica de oxidación local LAO (del inglés, "*local anodic oxidation*") [9] es una de las más extendidas. Mediante esta técnica puede oxidarse la superficie de casi cualquier material en condiciones ambientales, aplicando para ello un voltaje sobre una punta conductora de un AFM respecto a la superficie del material que se desee oxidar, obteniéndose finalmente motivos de óxido de un tamaño nanométrico con una gran precisión en su lugar de formación. Tanto las dimensiones como la forma de los óxidos obtenidos dependerán fuertemente de las condiciones de trabajo seleccionadas, lo cual tiene grandes ventajas a la hora de fabricar sustratos grabados, ya que nos permite diseñar los motivos de dicho grabado en función de sus aplicaciones.

La técnica de oxidación local fue aplicada por primera vez por J.A. Dagata et al. en el año 1990 [9], utilizando en este caso una punta de un sistema STM sobre superficies de Si. Desde entonces y debido a las ya comentadas ventajas que presenta la técnica AFM frente a la técnica STM para su aplicación en la oxidación local controlada de superficies, dicha técnica AFM ha sido con diferencia la más utilizada y ampliamente estudiada desde sus inicios hasta la actualidad, aplicándose indistintamente sobre metales como el Al [10], Ti [11], Cr [6], Nb [12], V [13] y semiconductores como Si [7,9,14,15], GaAs [16-18] e InP [19].

Conviene destacar por su relevancia en este trabajo, que en el proceso de oxidación local evitamos introducir impurezas y/o defectos en la superficie del material, lo cual presenta grandes ventajas frente a otras técnicas de litografía en las que se utilizan procesos de ataque físico/químico, además de resinas y disolventes orgánicos. La obtención de superficies limpias y libres de defectos resulta fundamental para obtener nanoestructuras con alta eficiencia de emisión óptica, requisito indispensable para su posterior introducción en la zona activa de dispositivos opto-electrónicos. Esto unido a las grandes ventajas derivadas de la potencialidad de la técnica como herramienta de litografía con una resolución nanométrica, hacen de ella una

aproximación ideal para conseguir superficies grabadas con control en su diseño preservando al mismo tiempo la calidad de la superficie.

3.2.- Oxidación local mediante AFM (oxidación anódica) en superficies de GaAs(001) en modo de no-contacto: la nano-célula electroquímica.

El proceso de formación de óxidos en la superficie de un material mediante el método de oxidación local es un fenómeno inducido por la acción de un campo eléctrico establecido entre la punta y la superficie de la muestra cuando se aplica una diferencia de potencial entre ambos. Inicialmente, en condiciones de humedad relativa distinta de cero y equilibrio térmico, sobre la superficie de la muestra y de la punta de AFM hay varias monocapas de agua adsorbidas en equilibrio termodinámico con la atmósfera en la que se encuentra inmerso el sistema experimental. Debido a las dimensiones nanométricas de la punta, la intensidad de campo eléctrico inducido por el potencial aplicado entre la punta y la muestra llega a alcanzar valores del orden de 1 GV/m. Debido a este elevado campo eléctrico, tanto las moléculas de agua adsorbidas sobre las superficies de la muestra y la punta, como las moléculas de agua del ambiente próximas a la punta son polarizadas. Para una distancia entre punta y muestra dada, a medida que aumentamos el potencial aplicado entre la punta y la muestra, las monocapas de agua adsorbidas en la muestra comienzan a deformarse, hasta que se alcanza un valor crítico en el voltaje aplicado (voltaje umbral V_{th}), en el que tiene lugar la formación de un cuello de agua entre la punta y la superficie de la muestra. Este valor para el voltaje umbral dependerá fundamentalmente de la distancia entre la punta y la muestra y de la humedad relativa. La formación de los cuellos de agua ha sido ampliamente estudiada tanto teórica como experimentalmente. La formación de este cuello de agua depende de tres factores: polarización de las monocapas de agua adsorbidas, tensión superficial y condensación del agua procedente de los alrededores [20].

En el año 1993, H.C. Day et al. publican los primeros resultados en los que se obtienen grabados de óxido sobre superficies mediante un AFM operando en modo de contacto en un proceso de oxidación anódica (polarización de la muestra positiva respecto de la punta del AFM) [21]. Unos años más tarde, D. Wang et al. presentan los primeros resultados sobre oxidación anódica en sistemas AFM operando en modo de *no-contacto* con modulación en amplitud [22]. Los autores identifican a éste último como un método mucho más potente que el anterior en la obtención de estructuras de óxido de distintos tamaños, fundamentalmente debido a que en este

modo de trabajo del AFM, además de poder controlar la geometría de los óxidos obtenidos mediante la variación del voltaje aplicado a la punta y el tiempo que se mantiene aplicado este voltaje, se puede variar también la distancia entre la punta y la muestra, sin más que cambiar la amplitud de oscilación de la micro-palanca. Para ambos casos (modo de contacto y *no-contacto*), estudios posteriores evidenciaron la presencia de un cuello o menisco de agua entre la punta y la muestra (célula electroquímica de tamaño nanométrico) para que la oxidación anódica sobre la superficie tuviera lugar mediante un proceso electroquímico [7,23]. Mientras que para el modo de trabajo de contacto, este cuello de agua se forma de manera espontánea, en el modo de *no-contacto*, es necesario superar un voltaje umbral para inducir su formación [7].

En el modo de *no-contacto*, la formación del cuello de agua puede detectarse experimentalmente mediante la medida en tiempo real de la amplitud de oscilación de la micro-palanca. En la Fig. 3.1 se muestra una representación esquemática de la evolución en la forma de las monocapas de agua adsorbidas sobre la superficie de la punta y la muestra, así como la medida experimental de la amplitud de oscilación en función del tiempo durante el proceso de formación del cuello de agua, cuando se aplica sobre la punta un pulso de voltaje $V < V_{th}$ (a), $V < V_{th}$ (b) y $V = V_{th}$ (c) durante un tiempo de 20 ms. La amplitud de oscilación libre de la micro-palanca utilizada para la realización de estas medidas experimentales es de 8 nm, la amplitud de oscilación en interacción con la muestra de 5.5 nm, y la distancia entre la punta y la muestra de 7 nm (distancia entre la posición media en la oscilación de la palanca y la superficie de la muestra). En estas condiciones, la micro-palanca estaría oscilando sobre la superficie de la muestra con una distancia mínima de ella de 1.5 nm en cada oscilación. Como puede observarse en esta figura, pueden distinguirse básicamente tres regímenes en el comportamiento de la oscilación de la micro-palanca en función del valor del voltaje aplicado. El primer régimen comprende aquellos voltajes aplicados a la punta mucho menores a V_{th} , el segundo régimen aquellos voltajes próximos a V_{th} , y el tercer régimen aquellos voltajes iguales o superiores a V_{th} . Mientras que en el primer régimen, la amplitud de oscilación no muestra variaciones al aplicar el voltaje, en el segundo régimen, se observa una disminución en la amplitud de oscilación y una deflexión de la micro-palanca de 1 nm durante el tiempo que se mantiene aplicado el pulso de voltaje (variación del punto medio de la oscilación). Ambos efectos observados son atribuidos a la interacción electrostática entre la punta y la muestra, la cual hace variar en primera instancia la posición media en la oscilación o posición de equilibrio y la frecuencia de resonancia de oscilación de la micro-palanca, lo que conlleva una disminución de la amplitud de oscilación. Una vez finalizado el pulso aplicado, la amplitud de oscilación vuelve a recuperar su estado inicial. En

ninguno de estos regímenes, el comportamiento observado en la oscilación de la micro-palanca se asocia a la formación del cuello de agua.

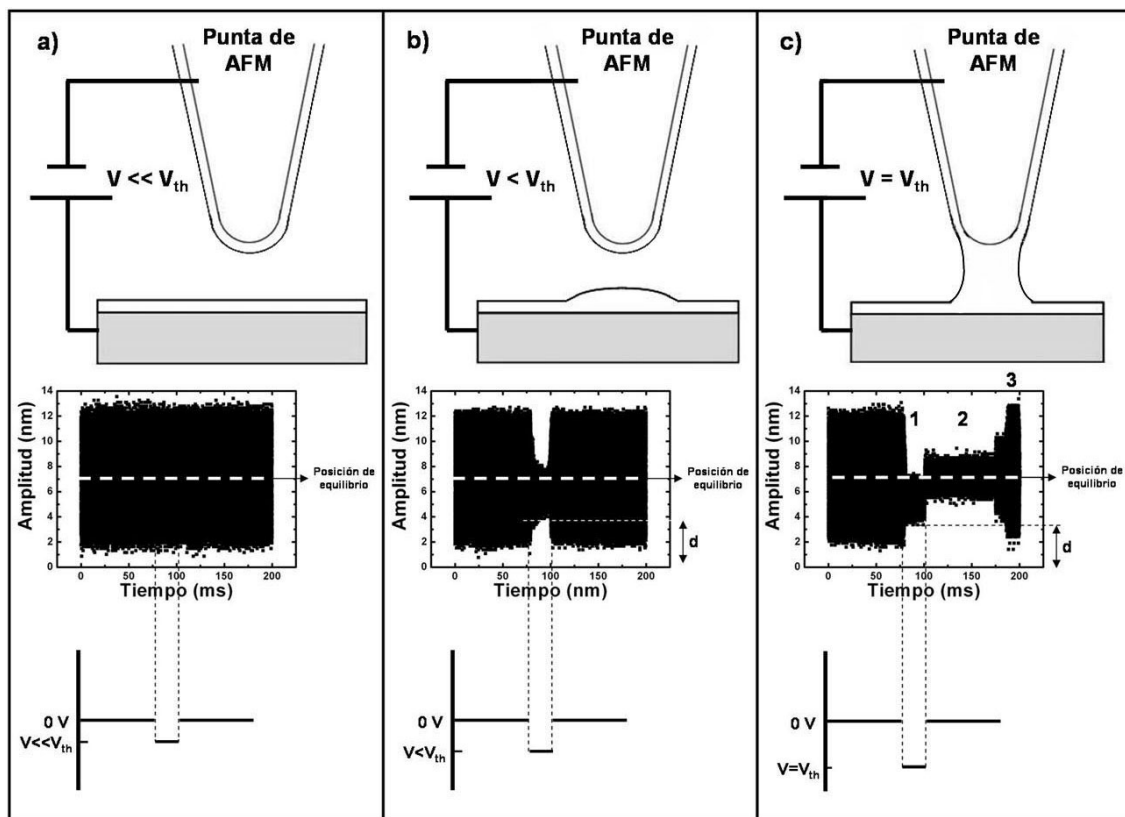


Fig. 3.1.- Representación esquemática del proceso de formación del cuello de agua cuando se aplica un voltaje V entre la punta de AFM y la muestra. Se adjuntan las medidas experimentales de la amplitud de oscilación de la micro-palanca en función del tiempo para distintos regímenes del valor de V aplicado: a) $V \ll V_{th}$; b) $V < V_{th}$; c) $V = V_{th}$.

El tercer régimen puede dividirse a su vez en tres regiones tal y como se indica en la Fig. 3.1(c): 1) se aplica el voltaje y de modo similar a como se observaba en el régimen segundo, se observa una disminución de la amplitud de oscilación y una deflexión, ahora mayor, de 2.5 nm de la micro-palanca; 2) cuando se deja de aplicar voltaje se recupera la posición de equilibrio de la micro-palanca, mientras que la amplitud de oscilación se mantiene amortiguada durante un tiempo; 3) finalmente la amplitud de oscilación vuelve a recuperar su valor inicial. Cuando la oscilación de la micro-palanca muestra el comportamiento mostrado en este último régimen, podrá afirmarse que ha tenido lugar la formación del cuello de agua entre la punta y la muestra [24]. La causa por la que se sigue manteniendo amortiguada la amplitud de oscilación durante este régimen, una vez que se ha dejado de aplicar el voltaje, se asocia a fuerzas de capilaridad inducidas por el propio cuello de agua. Una vez formado el cuello de agua, éste será estable para un intervalo de valores de voltaje aplicado que se extiende incluso a valores menores que el

propio V_{th} necesario para formar el cuello de agua, así como para un rango de distancias entre punta y muestra, mostrando así un comportamiento de histéresis [20].

Se ha comprobado experimentalmente que la formación de dicho cuello de agua resulta esencial para que el proceso de anodización u oxidación anódica tenga lugar sobre la superficie de la muestra [24]. Es más, la condición indispensable es que el cuello de agua sea estable una vez formado éste. Para una distancia punta-muestra y un tiempo de oxidación dados, la velocidad del proceso de oxidación dependerá del valor del voltaje aplicado, como en cualquier otro proceso convencional de oxidación anódica, el cual dependerá exclusivamente de la disponibilidad de las especies químicas necesarias que serán aportadas por el cuello de agua, el cual hace las veces de célula electroquímica de tamaño nanométrico (nano-célula electroquímica).

En la Fig. 3.2 se muestra una representación esquemática de la configuración punta(cátodo)-cuello de agua-muestra(ánodo) en el proceso de formación de un óxido sobre la superficie del substrato. La formación del cuello de agua entre la punta de AFM y la superficie de la muestra tiene lugar cuando entre ambos se aplica un voltaje V_{th} , resultando finalmente la formación de un óxido sobre la superficie justo debajo de la punta, como resultado de un proceso de oxidación anódica cuando la muestra se polariza negativamente respecto de la punta de AFM.

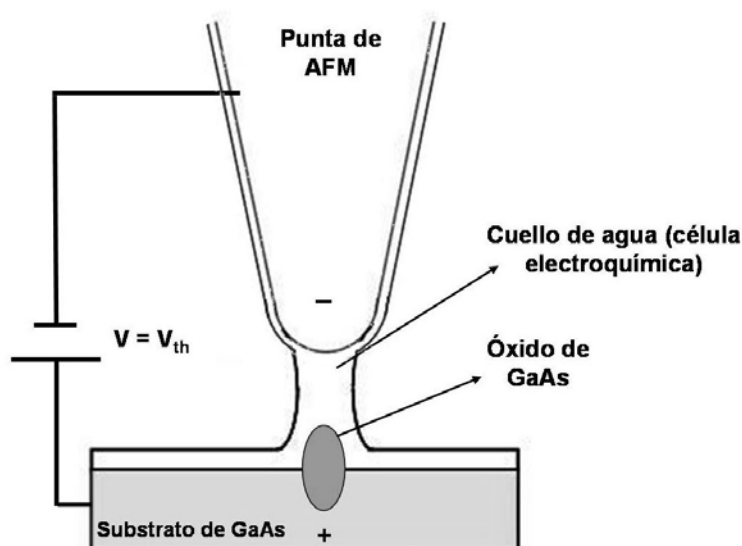


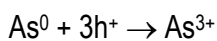
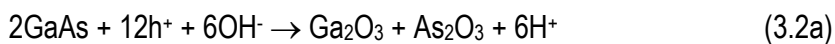
Fig. 3.2.- Representación esquemática del cuello de agua (célula electroquímica de tamaño nanométrico) formado entre la punta de AFM y la muestra cuando sobre la punta se aplica un voltaje V_{th} . Asimismo se representa la estructura de óxido obtenida como consecuencia de los procesos de oxidación/reducción sobre la muestra y la punta de AFM, respectivamente. La punta está polarizada negativamente respecto de la muestra, por lo que la muestra hará las veces de ánodo.

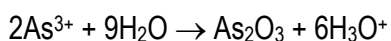
Para un potencial aplicado entre la punta y la muestra dado, las dimensiones del cuello de agua dependerán fundamentalmente de la humedad relativa y la distancia entre la punta y la muestra. Se ha demostrado experimentalmente que el tamaño de éste condiciona el tamaño del

óxido obtenido, dado que el proceso de oxidación tiene lugar en una reacción totalmente confinada o restringida a las zonas interiores del cuello de agua. Esto puede entenderse teniendo en cuenta que debido a que la constante dieléctrica del agua es unas 80 veces mayor que la del aire, las líneas del campo eléctrico se encuentran focalizadas sobre la muestra a través del cuello de agua, siendo el valor del campo eléctrico efectivo en la superficie fuera del cuello menor que en su interior [25]. De modo que para controlar la anchura máxima del óxido obtenido en el interior del cuello de agua sobre la superficie de la muestra, bastaría con variar la forma del cuello de agua para una geometría de la punta dada.

Existen diversos modelos para explicar el proceso de oxidación anódica entre una punta de AFM y sustratos de Si [26,27] y GaAs [17,28] fundamentalmente, aunque los principios en los que se basan éstos son perfectamente extensibles a otros materiales semiconductores o metálicos [29].

Una vez formado el cuello de agua entre la punta y la muestra después de aplicar una diferencia de potencial entre ambos, tiene lugar el proceso de oxidación justo en la zona situada bajo la punta, el cual se conoce como proceso de oxidación local. La denominación “local” del proceso de oxidación le es otorgada debido al carácter marcadamente local de éste, al estar restringido únicamente a las zonas sobre la superficie situadas debajo de la punta y en el interior del cuello de agua. Inicialmente, las moléculas de agua que forman el cuello se encuentran disociadas en los grupos OH^- y H_3O^+ , cuya concentración dependerá del valor del voltaje aplicado. Así pues, el grupo OH^- será atraído hacia la muestra (polaridad positiva) y los grupos H_3O^+ a la punta (polaridad negativa). Las reacciones de reducción/oxidación que tendrán lugar en la punta/muestra están dadas por las expresiones 3.1 y 3.2(a-c), respectivamente.

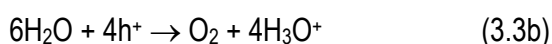
Reducción:**Oxidación:**



Esto es, por un lado, tendríamos la reacción de reducción en la punta dada por la expresión 3.1, según la cual los grupos H_3O^+ reaccionarían con los electrones para generar H_2 y H_2O . Por otra parte, tendrían lugar las reacciones de oxidación sobre la superficie de la muestra, según las cuales se obtendría un óxido en la zona situada debajo de la punta según las expresiones 3.2(a-c). Este óxido generado sobre la superficie será consecuencia de dos procesos claramente diferenciados. Por una parte, el grupo OH^- reaccionará con los huecos (h^+) y el GaAs para generar óxidos tanto de Ga (Ga_2O_3) como de As (As_2O_3) según la expresión 3.2(a). Los cationes Ga^{3+} y As^{3+} liberados en el substrato según la expresión 3.2(b), serán atraídos por la acción del campo eléctrico hacia la punta. En su camino, al entrar en contacto con el agua en la frontera entre ésta y el óxido, tendrán lugar las reacciones dadas por la expresión 3.2(c), contribuyendo de este modo a aumentar el volumen del óxido en la zona superior del mismo. Existen resultados experimentales en los que se demuestra que el óxido de As (As_2O_3) es volátil y soluble en agua a temperatura próximas a la temperatura ambiente [30]. Por otra parte, también se ha demostrado que el As_2O_3 en contacto con el GaAs puede reaccionar generando Ga_2O_3 y As^0 en la intercara entre ambos [31]. De este modo es de esperar que el óxido fabricado presente una variación en la composición química a lo largo de su perfil, esto es, que las zonas del óxido en contacto con el agua y las zonas en contacto con el GaAs sean ricas en Ga_2O_3 , mientras que la composición de las zonas del óxido más internas tengan una composición mixta de As_2O_3 y Ga_2O_3 . Mediante caracterización XPS (del inglés, “X-ray photoelectron spectroscopy”) de la composición química de óxidos fabricados mediante la técnica de oxidación local con un AFM en superficies de GaAs(001)-p [8], se ha demostrado que la composición de los óxidos es rica en Ga_2O_3 . En concreto, a partir de las medidas XPS, se encontró una relación en la intensidad de los picos $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_3 \geq 1.5$. En este sentido, según la reacción dada por la expresión 3.2(a), 2 moles de GaAs darían lugar a 1 mol de Ga_2O_3 y 1 mol de As_2O_3 , por lo que se esperaría una relación $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_3 = 1$. Esta discrepancia entre lo observado experimentalmente y lo esperado, puede entenderse considerando la existencia de mecanismos de pérdida de As_2O_3 en la composición del óxido, los cuales podrían justificarse teniendo en cuenta las reacciones en las intercara óxido/cuello de agua y óxido/substrato de GaAs en el proceso de oxidación.

Paralelamente a las reacciones comentadas anteriormente, tienen lugar otras reacciones en el interior de la célula electroquímica como consecuencia de aplicar un voltaje entre la punta y

la muestra, las cuales también afectarán a la cinética de crecimiento del óxido. En concreto, los procesos de recombinación de los grupos OH^- y H_3O^+ dentro del cuello de agua para generar H_2O (expresión 3.3(a)), limitarán los grupos OH^- disponibles para reaccionar con el GaAs. Asimismo, la acumulación de huecos (h^+) en la intercara entre el sustrato y el cuello de agua, debida a la acción del campo eléctrico, además de favorecer la formación del óxido, provocará la formación de cationes H_3O^+ (expresión 3.3b). Para tiempos largos de oxidación, los cationes H_3O^+ podrán presentarse en exceso, pudiendo limitar el crecimiento del óxido, ya que por su reacción directa con los grupos OH^- para dar como producto H_2O , disminuirá la concentración de grupos OH^- disponibles para reaccionar con el GaAs.



3.3.- Cinética del proceso de oxidación local mediante AFM.

La cinética del proceso de oxidación determinará el tamaño, la composición química y la forma del óxido obtenido. Por ello, resulta de gran interés conocer y controlar dicha cinética con el objetivo de obtener estructuras de óxido con control en tamaño y forma de manera reproducible, seleccionando adecuadamente las condiciones de trabajo. La mayoría de los estudios publicados para la descripción cualitativa de estos procesos se llevaron a cabo sobre sustratos de Si, aunque todos los resultados obtenidos pueden ser trasladados a otros sistemas, como el GaAs [17,18,28,32].

En el año 1949, Cabrera y Mott publicaron un trabajo sobre la cinética de crecimiento de capas de óxido sobre superficies metálicas expuestas a atmósferas de oxígeno [33]. Desde entonces se han realizado numerosos estudios para entender los mecanismos subyacentes a la cinética de formación de los óxidos fabricados mediante oxidación anódica, extendiéndose posteriormente a la formación de óxidos mediante oxidación local con un AFM [15,34-36], encontrándose gran controversia en los resultados obtenidos por los distintos autores. Cabrera y Mott derivaron una expresión para la velocidad de crecimiento de una capa delgada de óxido, según la cual la cinética de crecimiento obedecería a una ley logarítmica del tipo $1/h = A - B \log(t)$, donde h es el espesor del óxido fabricado, A y B son constantes, y t es el tiempo de oxidación. Esta ley establece una relación inversa entre el espesor del óxido y el logaritmo del tiempo de oxidación, por lo que es conocida como *ley logarítmica inversa*. Según los resultados experimentales realizados sobre la oxidación mediante AFM, se obtiene que la

velocidad de crecimiento de los óxidos en materiales semiconductores y metales es más lenta que la predicha por Cabrera y Mott [15,23], observándose experimentalmente que a medida que crece el óxido, la reacción se retarda respecto a la velocidad esperada según la *ley logarítmica inversa*. En el año 1997, Avouris et al. observaron experimentalmente una cinética en el crecimiento del óxido regida por una *ley logarítmica directa* del tipo $h \propto K \log(t)$ (K es una constante) utilizando un AFM en el modo de contacto [15]. Más adelante, M. Calleja et al. observaron el mismo comportamiento en la cinética de crecimiento del óxido (*ley logarítmica directa*) en el proceso de oxidación mediante un AFM, operando en este caso, en modo de *no-contacto* [37].

Ya en el año 1956, Uhlig et al. propusieron un comportamiento de tipo *logarítmico directo* (expresión 3.4) asumiendo que el crecimiento del óxido estaba limitado por la acción de cargas espaciales atrapadas en la intercara entre el óxido y el material del sustrato (modelo válido para espesores de capa de óxido menores de 10 nm) [38].

$$h(t) = k_0 \log(t / \tau + 1) \quad (3.4)$$

donde k_0 es una constante y τ es una constante que depende del voltaje aplicado.

En el año 1998, Dagata et al. observaron experimentalmente la presencia de tales cargas espaciales en el interior de las estructuras de óxido obtenidas mediante oxidación local por AFM [39,40]. En concreto, propusieron que estas cargas acumuladas en el interior del óxido serán las que reduzcan el campo eléctrico efectivo sobre la superficie, reduciendo de este modo la velocidad de crecimiento del óxido (difusión iónica), siendo la concentración de dichas cargas mayor en la zona central del óxido, dado que la intensidad de campo eléctrico es mayor en esta región. Esta explicación era contraria a las basadas en la disminución del campo eléctrico efectivo como consecuencia del crecimiento del dieléctrico (óxido) previas a la fecha de publicación de estos resultados [15,34]. De este modo, una vez que el óxido haya dejado de crecer por la zona central (en la vertical), comenzará a hacerlo lateralmente aunque de manera mucho más lenta, ya que la intensidad de campo en estas zonas es mucho menor que en la zona central. Se han obtenido resultados sorprendentes que corroboran este modelo basado en la presencia de cargas en el interior del óxido. En este sentido, se ha observado que cuando se cambia de un pulso continuo (DC) de voltaje aplicado a un pulso alterno, donde se varía periódicamente la polaridad del voltaje aplicado (AC) [41], se obtiene un aumento en la altura y

una disminución en la anchura de los óxidos obtenidos. Estos efectos observados quedan justificados si se tiene en cuenta una redistribución de cargas en el óxido cuando se cambia la polaridad del pulso aplicado.

Considerando que dichas cargas espaciales en el interior del óxido eran las responsables de la cinética de crecimiento del óxido observada, Dagata et al. implementaron el modelo de Uhlig et al. obteniendo una expresión para relacionar el espesor del óxido conseguido en función del tiempo de oxidación (expresión 3.5).

$$h(t) = \log\left(\frac{t^{0.4}}{\tau} + 1\right) \quad (3.5)$$

Aunque la expresión 3.5 se ajusta bastante bien a los datos experimentales para tiempos cortos, no proporciona información sobre los fenómenos físicos y químicos y falla cuando se intentan ajustar los resultados experimentales obtenidos para tiempos largos de oxidación. Para intentar solucionarlo, Dagata et al. basándose en el modelo propuesto por R.A. Alberty et al. [42] proponen una reacción en cadena del tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$, donde A es el estado inicial del sistema antes de iniciarse el proceso de oxidación (reactantes) y C son los productos finales obtenidos una vez que ha tenido lugar el proceso de oxidación completo [27]. De esta manera, asumen la posibilidad de que este proceso tenga lugar mediante una reacción directa del tipo $A \rightarrow C$ o indirecta donde la reacción $B \rightarrow C$ es precedida de la reacción del tipo $A \rightarrow B$. En concreto, consideran que el proceso de oxidación pasa por un estado transitorio en el que la reacción directa es más rápida. Al mismo tiempo, la reacción indirecta produce especies cargadas que interfieren en el crecimiento del óxido por la reacción directa. Las cargas que quedarán atrapadas en la intercara entre el óxido y el material a oxidar, disminuirán el campo eléctrico efectivo, limitando así el ritmo de crecimiento del óxido, que dependerá fuertemente de la intensidad del campo eléctrico aplicado. La existencia de estas dos reacciones directa e indirecta en el proceso de oxidación será verificada experimentalmente por el mismo grupo en el año 2004 mediante medidas de capacidad e intensidad de corriente establecida entre la punta y la muestra una vez que se ha formado el cuello de agua entre ambos [43,44]. En este trabajo encuentran que esta corriente puede correlacionarse con la formación de óxidos sobre la superficie, validando así la hipótesis de la formación de cargas espaciales en el interior del óxido, las cuales (formadas en la fase inicial del proceso de oxidación) limitarán los procesos de difusión iónica a través del óxido, esto es, limitarán el crecimiento vertical del óxido, favoreciendo el crecimiento

lateral de éste debido a corrientes iónicas laterales. Estos efectos serán más notables para tiempos de oxidación largos y/o elevados voltajes, como veremos más adelante.

Experimentalmente se ha comprobado que la ecuación *logarítmica directa* propuesta por Uhlig (expresión 3.4) es válida siempre que el espesor del óxido obtenido sea menor de 10 nm [38].

3.4.- Determinación de las condiciones experimentales de trabajo.

Como se acaba de comentar en el anterior apartado, la cinética del proceso de crecimiento de los óxidos dependerá fuertemente del voltaje aplicado entre la punta de AFM y la superficie de la muestra, el tiempo que se mantenga aplicado dicho voltaje (tiempo de oxidación), y la distancia entre la punta y la muestra.

En última instancia, el proceso de oxidación local estará determinado fundamentalmente por la distribución de las líneas de campo eléctrico entre la punta de AFM y la superficie de la muestra. En este sentido, dicha distribución dependerá de las condiciones experimentales utilizadas. Por ello, en este apartado se presentará un estudio detallado sobre la influencia de cada uno de estos parámetros experimentales en el tamaño y la forma de las estructuras de óxido obtenidas sobre sustratos de GaAs(001), con el objetivo de llevar a cabo una optimización del proceso de oxidación para poder controlar dicho tamaño y forma de las estructuras de óxido de una manera reproducible. Asimismo, también se procederá a realizar un estudio sobre la dependencia de los resultados obtenidos con el tipo de dopado que presente el sustrato utilizado y la forma de la punta de AFM.

Previo a la presentación e interpretación de los resultados experimentales, se mostrarán los resultados obtenidos mediante un cálculo teórico de la distribución de la intensidad de campo eléctrico sobre la superficie de la muestra en función del voltaje aplicado entre la punta y la muestra, el tamaño de la punta de AFM, y la distancia entre la punta y la muestra.

3.4.1.- Cálculo teórico del campo eléctrico en la superficie de la muestra.

Para entender de una manera cualitativa los resultados obtenidos sobre la influencia de los distintos parámetros experimentales en la forma y el tamaño de las estructuras de óxido obtenidas, previo a la presentación de los resultados experimentales, se mostrarán los resultados obtenidos en el cálculo teórico de la intensidad del campo eléctrico generado sobre una superficie conductora a potencial cero (muestra) cuando sobre ésta se sitúa una punta a un

potencial dado (V). Este cálculo se realizó para distintos valores de potencial aplicado a la punta, diámetro de la punta (suponiendo a ésta como un cono truncado cuya terminación es esférica) y distancia entre la punta y la superficie. Se ha empleado el método de diferencias finitas bidimensional para calcular inicialmente el potencial en el espacio que rodea a la punta cuando sobre ésta se aplica un potencial dado. A partir de este cálculo se derivará el valor de la intensidad de campo eléctrico sobre una superficie conductora que en nuestro caso corresponderá a la superficie de la muestra.

En la Fig. 3.3 se muestra una representación esquemática de la configuración de nuestro sistema para realizar la simulación.

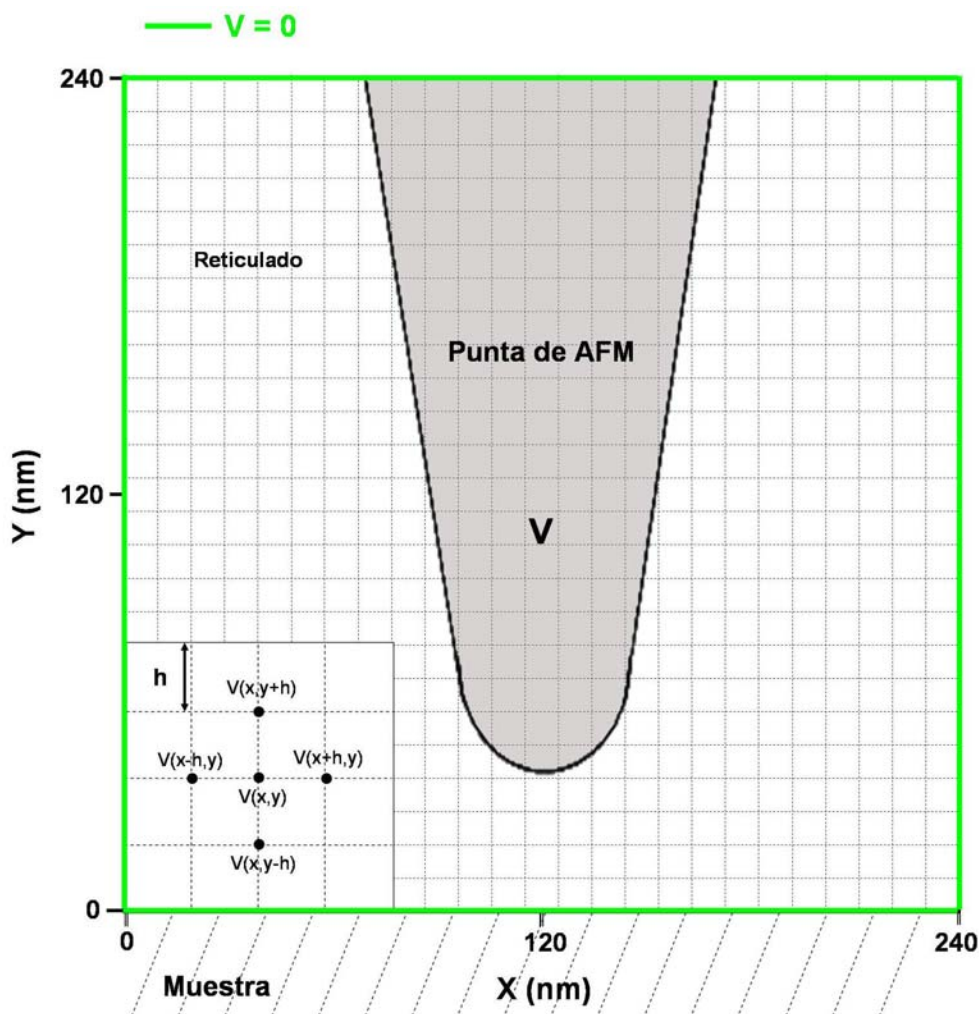


Fig. 3.3.- Configuración del sistema punta de AFM y muestra utilizado para realizar posteriormente el cálculo del potencial eléctrico mediante el método de diferencias finitas.

El cálculo se realiza en dos dimensiones y de él se obtiene la función potencial eléctrico $V(x,y)$. Desarrollando en serie de Taylor $V(x,y)$ alrededor de un punto y considerando únicamente

los términos del primer y segundo orden, obtenemos las expresiones 3.6 y 3.7 para $V(x+h,y)$ y $V(x-h,y)$, es decir el valor del potencial cuando nos movemos una distancia $\pm h$ en la coordenada x .

$$V(x+h,y) \cong V(x,y) + \frac{\partial V(x,y)}{\partial x} \cdot h + \frac{\partial^2 V(x,y)}{\partial x^2} \cdot \frac{h^2}{2} \quad (3.6)$$

$$V(x-h,y) \cong V(x,y) - \frac{\partial V(x,y)}{\partial x} \cdot h + \frac{\partial^2 V(x,y)}{\partial x^2} \cdot \frac{h^2}{2} \quad (3.7)$$

Sumando miembro a miembro la expresiones 3.6 y 3.7 y despejando el término de derivada segunda obtenemos:

$$\frac{\partial^2 V(x,y)}{\partial x^2} = \frac{V(x-h,y) - 2V(x,y) + V(x+h,y)}{h^2} \quad (3.8)$$

De modo similar se obtiene la expresión correspondiente para la variación del potencial cuando nos movemos una distancia $\pm h$ en la coordenada y :

$$\frac{\partial^2 V(x,y)}{\partial y^2} = \frac{V(x,y-h) - 2V(x,y) + V(x,y+h)}{h^2} \quad (3.9)$$

Ya que la densidad de carga total en cualquier instante en la región espacial en la que queremos realizar el cálculo es igual a cero, la ecuación de Poisson para el cálculo del potencial eléctrico se reduce a la ecuación de Laplace, la cual viene dada por la expresión:

$$\frac{\partial^2 V(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V(x,y)}{\partial y^2} = 0 \quad (3.10)$$

Sustituyendo las expresiones 3.8 y 3.9 para las derivadas segundas en 3.10 y despejando $V(x,y)$ obtenemos finalmente la expresión 3.11 para el cálculo del potencial eléctrico en diferencias finitas, según la expresión:

$$V(x, y) = \frac{V(x-h, y) + V(x+h, y) + V(x, y+h) + V(x, y-h)}{4} \quad (3.11)$$

Lo que significa que el valor del potencial en un punto dado vendrá dado por la media de los potenciales en los puntos circundantes.

Para poder aplicar el método de las diferencias finitas en dos dimensiones es necesario hacer un reticulado para discretizar el espacio donde posteriormente se procederá a realizar el cálculo del potencial. El tamaño del reticulado viene dado por el valor “ h ”. De modo que cuanto menor sea el valor de h , mayor fiabilidad tendrán los valores obtenidos, ya que resolvemos mejor la configuración de nuestro sistema. Para la realización de esta simulación se utilizó un valor $h=0.15 \text{ nm}$. Las intersecciones entre estas líneas definirán los nodos de nuestro reticulado, a cada cual le corresponderá un valor $V(x,y)$. En nuestro caso, se definirá una matriz 1600×1600 . Esto nos definirá una región de $240 \text{ nm} \times 240 \text{ nm}$, donde el ápice de la punta de AFM se encuentra situado en el centro del intervalo de variación de la coordenada x , esto es, en $x=120 \text{ nm}$.

Como condiciones de contorno impondremos:

$$V(x,0)(\text{muestra}) = V(x,240) = V(0, y) = V(240, y) = 0 \quad (3.12)$$

$$V(x, y) = V \quad \text{en nodos definidos en la región de la punta}$$

Como puede observarse en la Fig. 3.3, para la simulación de la punta, se considerará a ésta como un cono truncado conductor cuya terminación es una semiesfera (a potencial V). Para realizar la simulación consideraremos un recinto cerrado de cuatro paredes conductoras a potencial cero, siendo una de las paredes de este recinto la muestra (pared inferior) sobre la que a continuación calcularemos la distribución de intensidades del campo eléctrico. Se supone el vacío en las regiones comprendidas entre la punta y las paredes del recinto.

La expresión 3.11 deberá verificarse para todos los nodos del espacio entre la punta y la muestra. Estos nodos de la región entre punta y muestra son inicializados a un valor de potencial arbitrario, mientras los valores del potencial de los nodos correspondientes al contorno y de toda el área de la punta se mantienen invariables en el transcurso de la simulación a los valores impuestos por las condiciones de contorno (expresiones 3.12). Para realizar el cálculo de potencial, se procederá a iterar el cálculo de éste en cada uno de los nodos del espacio hasta que se cumpla un criterio de convergencia. En nuestro caso, tomamos como criterio que el valor

del potencial en un mismo punto en dos iteraciones sucesivas difiera en su sexta cifra decimal, esto es, que sea menor que 0.000001.

Finalmente, dado que el campo eléctrico viene dado por el gradiente del potencial eléctrico, una vez conocido el potencial en todo el espacio, el cálculo de la intensidad del campo eléctrico sobre la superficie de la muestra y en la dirección normal a dicha superficie se realizará mediante la expresión 3.13.

$$E = \frac{V(x,h) - V(x,0)}{h} \quad (3.13)$$

3.4.1.1.- Dependencia del campo eléctrico con el voltaje aplicado entre la punta de AFM y la muestra.

En la Fig. 3.4 se muestra el mapa del potencial eléctrico obtenido para distintos valores de voltaje aplicado sobre la punta, cuando se mantiene constante la distancia entre la punta y la muestra a 8 nm, para un radio de la punta de 20 nm. Como puede observarse en esta figura, el potencial eléctrico decae a medida que nos alejamos de la punta de manera gradual.

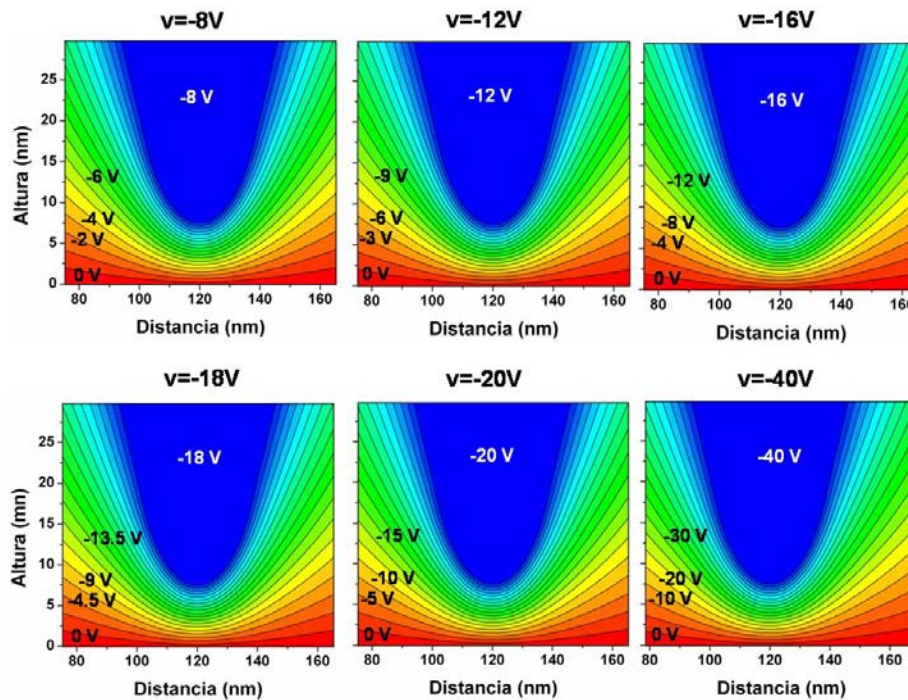


Fig. 3.4.- Mapas del potencial eléctrico calculado mediante el método de diferencias finitas para distintos valores de voltaje aplicado entre la punta y la muestra. La distancia punta-muestra se mantiene fija ($d=8$ nm). El radio de la punta es de 20 nm.

En la Fig. 3.5 se muestra el valor de la intensidad del campo eléctrico a lo largo de la superficie de la muestra en la dirección normal a ésta, en función del voltaje aplicado a la punta. El valor del campo eléctrico ha sido calculado a partir de los mapas de potencial eléctrico para distintos valores de voltaje mostrados en la Fig. 3.4. Como puede observarse en esta figura, el máximo para el campo eléctrico sobre la superficie se encuentra justo en aquellas zonas situadas debajo del ápice de la punta ($x=120$ nm). Por otra parte, a medida que nos desplazamos sobre la superficie de la muestra alejándonos de esta zona, el campo eléctrico va disminuyendo lentamente describiendo una curva aproximadamente lorentziana. De este modo, se esperaría que justo en las zonas de la superficie donde el campo presente un máximo, el crecimiento del óxido, durante el proceso de oxidación local por AFM, fuera más acusado que en el resto de las zonas sobre la superficie, estableciéndose así una correspondencia entre la altura del óxido obtenido y la intensidad del campo eléctrico, siendo el óxido más alto cuanto mayor sea dicha intensidad de campo eléctrico. En este sentido, E.S. Snow et al. [14] proponen que el crecimiento del óxido comienza justamente en estas zonas donde el campo eléctrico es más intenso. El proceso de oxidación estará confinado en el interior del cuello de agua formado entre la punta y la muestra, existiendo un voltaje umbral, o lo que es lo mismo, un campo eléctrico mínimo a partir del cual se formaría este cuello de agua, y por lo tanto tendría lugar el proceso de oxidación [7]. Para realizar la discusión de los resultados obtenidos, en la Fig. 3.5 se representa mediante una línea discontinua negra, un hipotético valor de la intensidad de campo eléctrico mínimo o umbral (E_{th}) necesaria para que el proceso de oxidación tenga lugar de manera apreciable, esto es, susceptible de poder ser detectado, una vez que hubiera tenido lugar la formación del cuello de agua. De este modo, dentro de las limitaciones impuestas por el sistema de medida utilizado para la posterior caracterización de la estructura de óxido formada (AFM), diremos que la formación de óxido tendrá lugar solamente en aquellas zonas de la superficie de la muestra donde la intensidad de campo eléctrico supere este valor umbral E_{th} .

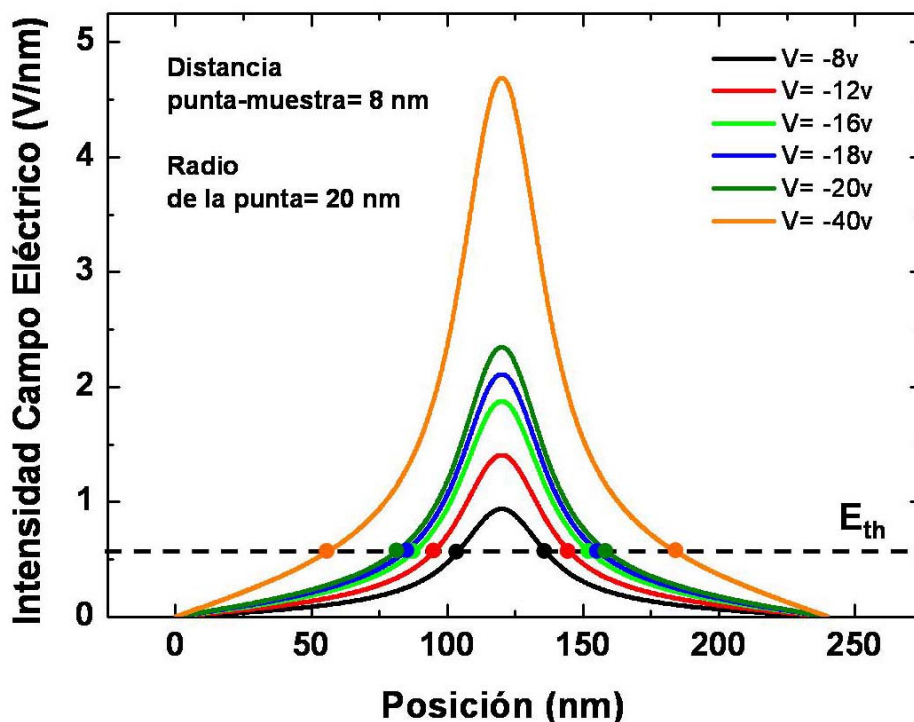


Fig. 3.5.- Distribución de la intensidad de campo eléctrico a lo largo de la superficie de la muestra en la dirección normal a ésta para distintos valores de voltaje aplicado a la punta ($V = -8V$ - $-40V$). El radio de la punta se mantiene constante a un valor de 20 nm. La distancia punta-muestra es de 8 nm. La línea discontinua marca el valor de la intensidad de un hipotético campo eléctrico umbral (E_{th}) a partir del cual tendría lugar el proceso de oxidación.

En la Fig. 3.6 se representa la evolución de los valores de la anchura de las lorentzianas de intensidad de campo eléctrico (ϕ) para un valor de campo eléctrico (E_{th}) y el máximo de campo eléctrico de las lorentzianas obtenidas, ambos (ϕ y máximo de campo eléctrico) para distintos valores de voltaje aplicado. En esta gráfica puede observarse cómo a medida que aumenta el voltaje aplicado entre la punta y la muestra, el pico de máxima intensidad del campo eléctrico aumentan linealmente con éste. Por otra parte se observa que la anchura ϕ también aumenta a medida que aumenta el voltaje aplicado.

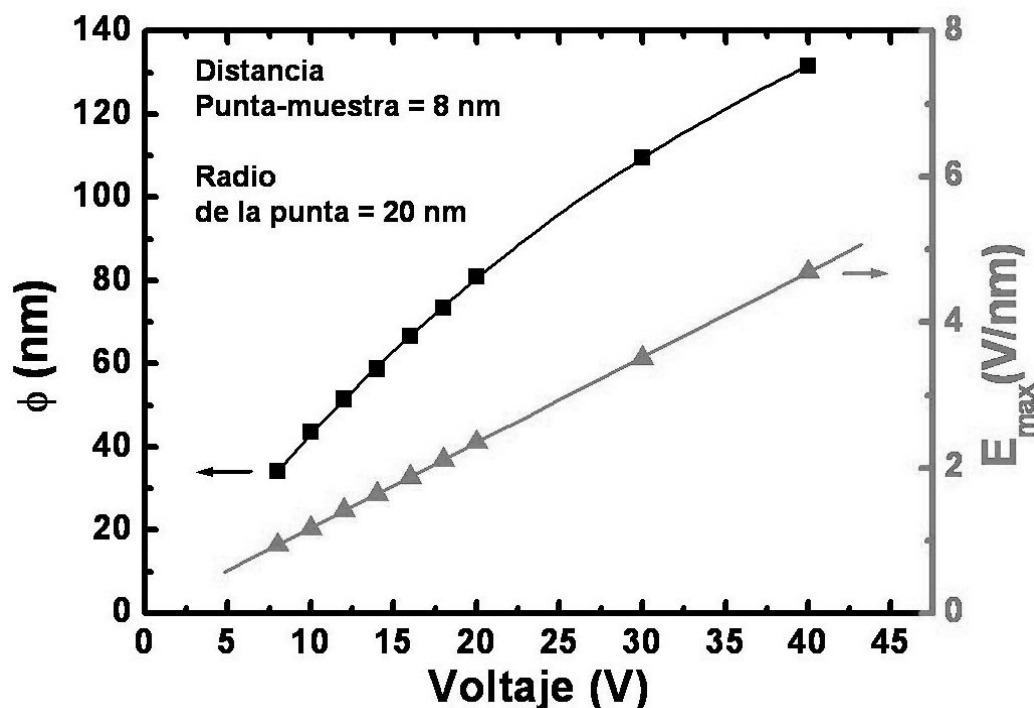


Fig. 3.6.- Evolución de la intensidad del máximo del campo eléctrico (triángulos) y la anchura de las lorentzianas correspondiente a la intensidad del campo eléctrico para E_{th} (cuadrados) para distintos valores de voltaje aplicado.

Según estos resultados, se esperaría que tanto la altura como el diámetro del óxido en su base aumentarían con el voltaje aplicado, siendo el aumento en la altura lineal con el voltaje aplicado. igualmente, se esperaría que el óxido presentara un crecimiento más rápido en la zona situada debajo del ápice de la punta, ya que la intensidad de campo eléctrico muestra un máximo en esta zona.

3.4.1.2.- Dependencia del campo eléctrico con la distancia entre la punta y la muestra.

En la Fig. 3.7 se muestran los mapas de potencial eléctrico obtenidos cuando se mantiene constante el voltaje aplicado entre la punta y la muestra a un valor de -8V, para distintas distancias entre la punta y la muestra. El radio de la punta se mantiene constante a un valor de 20 nm.

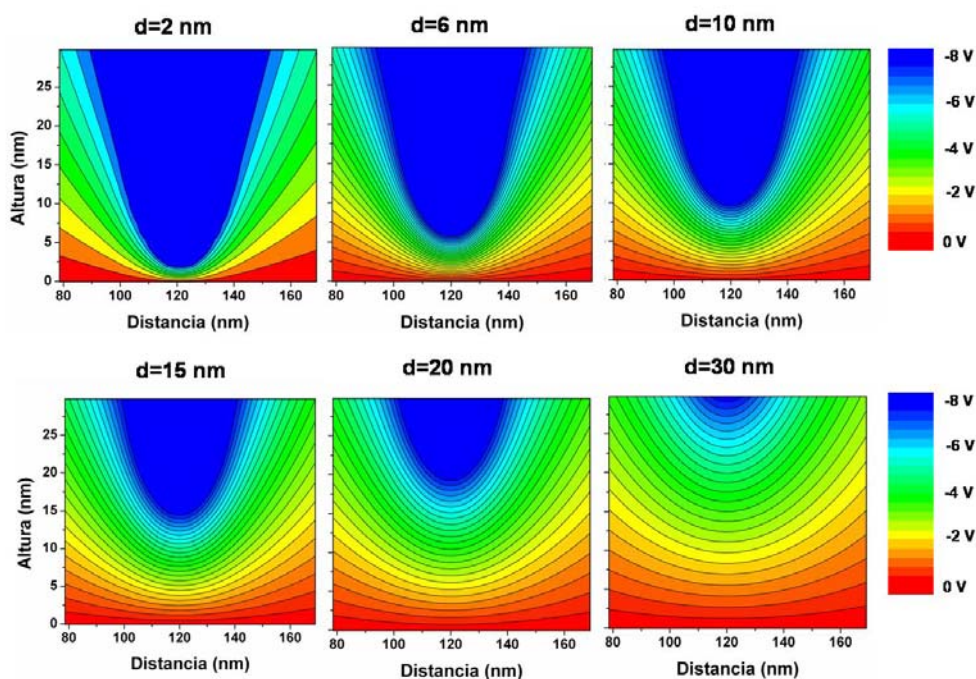


Fig. 3.7.- Mapas de potencial eléctrico obtenidos mediante el método de diferencias finitas para distintos valores de distancia ente la punta y la muestra ($d=2-30$ nm). El voltaje aplicado a la punta se mantiene constante a un valor de $-8V$. El radio de la punta es de 20 nm.

En la Fig. 3.8 se muestra la intensidad del campo eléctrico sobre la superficie de la muestra, calculado a partir de los mapas de potencial eléctrico mostrados en la Fig. 3.7. En los resultados obtenidos puede observarse claramente cómo a medida que aumentamos la distancia entre la punta y la muestra, el campo eléctrico en la superficie disminuye. De nuevo, obtenemos un máximo para el campo eléctrico, para una distancia punta-muestra dada, justo en la zona situada debajo del ápice de la punta. Al igual que para el caso anterior, en esta gráfica se representa la intensidad de un hipotético campo eléctrico umbral (E_{th}) a partir del cual tendría lugar el proceso de oxidación. En este caso en concreto, no observaríamos la formación de ningún óxido para distancias $d=15$ nm, 20 nm y 30 nm, ya que la intensidad de campo eléctrico en la superficie no superaría en ninguna zona el valor umbral requerido para que se inicie el proceso de oxidación de manera apreciable.

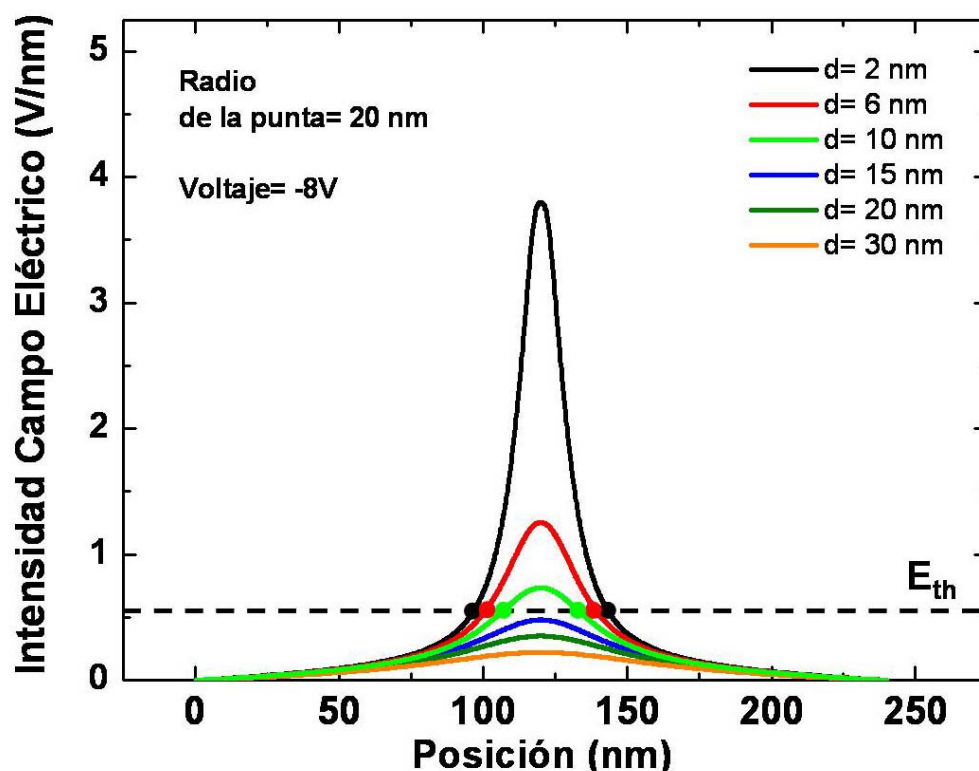


Fig. 3.8.- Distribución de la intensidad de campo eléctrico sobre la superficie de la muestra en la dirección normal a ésta para distintos valores de la distancia entre la punta y la muestra ($d=2-30$ nm). El voltaje se mantiene constante a un valor de $-8V$. El radio de la punta es de 20 nm. La línea discontinua marca el valor de la intensidad de un hipotético campo eléctrico umbral (E_{th}) a partir del cual tendría lugar el proceso de oxidación.

En la Fig. 3.9 se representa la evolución del valor de la intensidad de campo eléctrico y el valor de la anchura ϕ a E_{th} para las lorentzianas mostradas en la Fig. 3.8, correspondientes a la distribución de intensidad de campo eléctrico, para distintos valores de distancia entre la punta y la muestra. En esta figura, se observa una disminución exponencial del máximo del campo eléctrico, así como una disminución lineal del valor de ϕ a medida que aumentamos la distancia entre la punta y la muestra. Estos resultados indicarían que a medida que aumentamos la distancia entre la punta y la muestra obtendríamos un crecimiento del óxido sobre la superficie más lento, ya que la intensidad de campo eléctrico disminuye para todos los puntos de la superficie. Por otra parte, una disminución del valor de ϕ conduciría a la formación de un óxido más estrecho, localizado en aquellas zonas donde la intensidad de campo eléctrico es máxima. Así pues, para valores pequeños de distancia entre la punta y la muestra, sería de esperar que obtuviéramos óxidos más altos y anchos que para el caso en el que utilizáramos valores más grandes para la distancia entre la punta y la muestra.

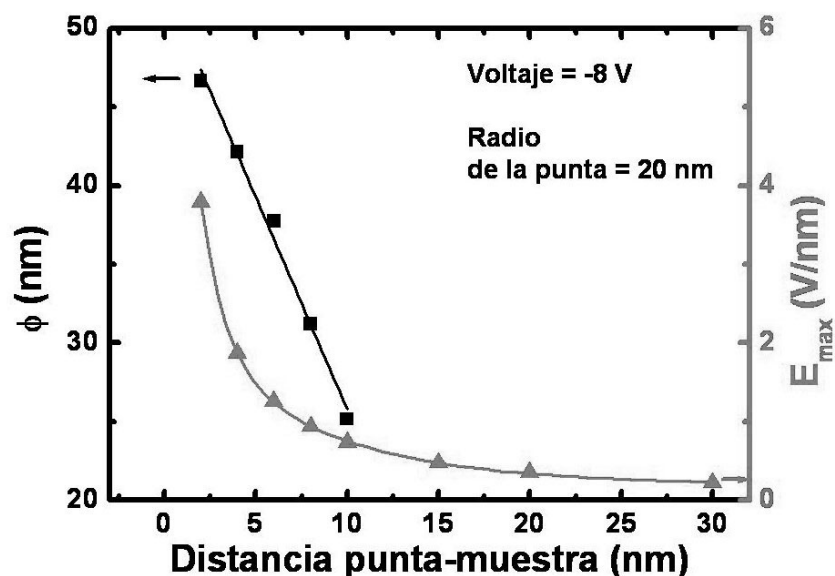


Fig. 3.9.- Evolución de la intensidad del máximo del campo eléctrico (triángulos) y la anchura de las lorentzianas correspondiente a la intensidad del campo eléctrico para E_{th} (cuadrados) para distintos valores de distancia punta-muestra.

3.4.1.3.- Dependencia del campo eléctrico con el radio de la punta de AFM utilizada.

En la Fig. 3.10 se muestran los mapas para el potencial eléctrico obtenidos para distintos valores del radio de la punta. El voltaje aplicado se mantiene constante a -8V, así como la distancia entre la punta y la muestra a un valor de 8 nm.

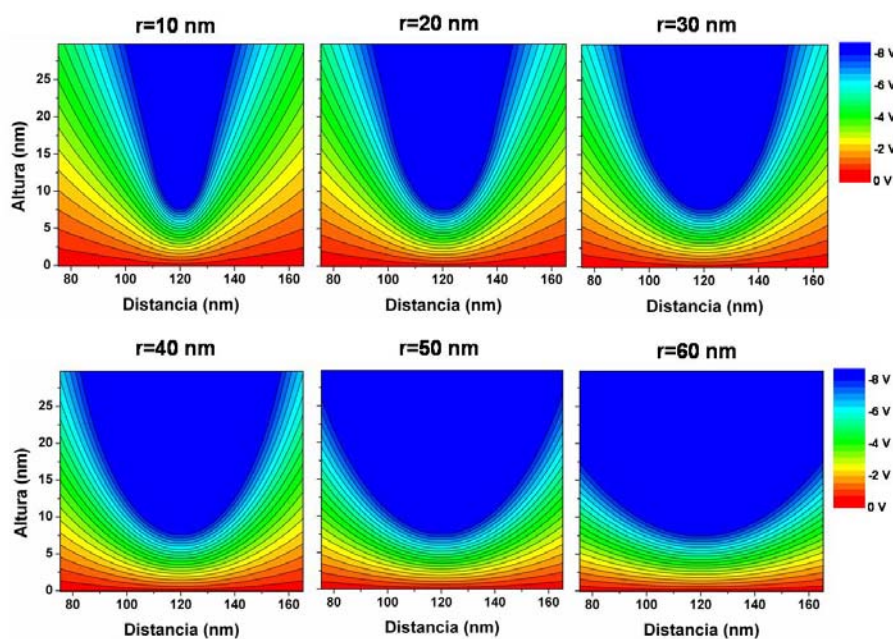


Fig. 3.10.- Mapas de potencial eléctrico obtenidos mediante el método de diferencias finitas para distintos valores del radio de la punta. El voltaje aplicado a la punta se mantiene constante a un valor de -8V. La distancia entre la punta y la muestra es de 8 nm.

Realizando el cálculo de la intensidad del campo eléctrico sobre la superficie para los mapas de potencial eléctrico de la Fig. 3.10, obtenemos las lorentzianas mostradas en la Fig. 3.11.

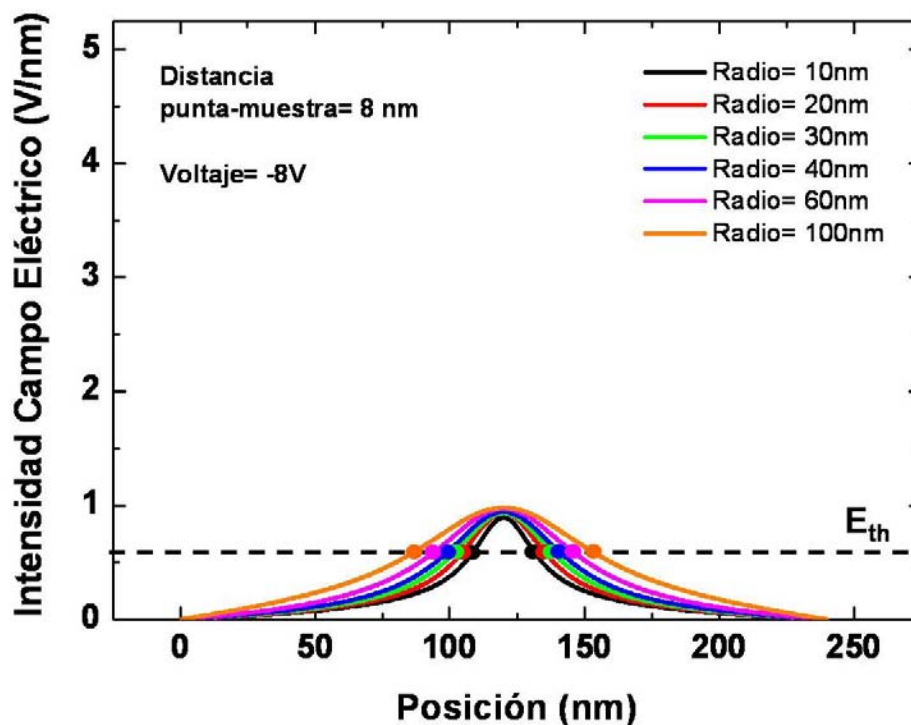


Fig. 3.11.- Distribución de la intensidad de campo eléctrico sobre la superficie de la muestra en la dirección normal a ésta para distintos valores del radio de la punta ($R=10$ - 100 nm). El voltaje se mantiene constante a un valor de $-8V$ y la distancia entre la punta y la muestra a un valor de 8 nm. La línea discontinua marca el valor de la intensidad de un hipotético campo eléctrico umbral (E_{th}) a partir del cual tendría lugar el proceso de oxidación.

En la Fig. 3.12 se representa la evolución de los valores del máximo de la intensidad de campo eléctrico y valor de la anchura ϕ a E_{th} para la lorentzianas mostradas en la Fig. 3.11 correspondientes a la distribución de intensidad de campo eléctrico, para distintos valores del radio de la punta. Los resultados obtenidos muestran que a medida que aumentamos dicho radio de la punta, no se observa un cambio apreciable en el máximo del campo eléctrico (correspondiente a la zona situada justo debajo del ápice de la punta), mientras que el valor de ϕ aumenta al aumentar dicho radio de la punta. Esto es, obtenemos que a medida que aumentamos el radio de la punta, el campo eléctrico se encuentra más deslocalizado. Así pues, según estos resultados, para una distancia punta-muestra dada, idealmente se esperaría obtener fundamentalmente un ensanchamiento del óxido a medida que aumentáramos el diámetro de la punta utilizada.

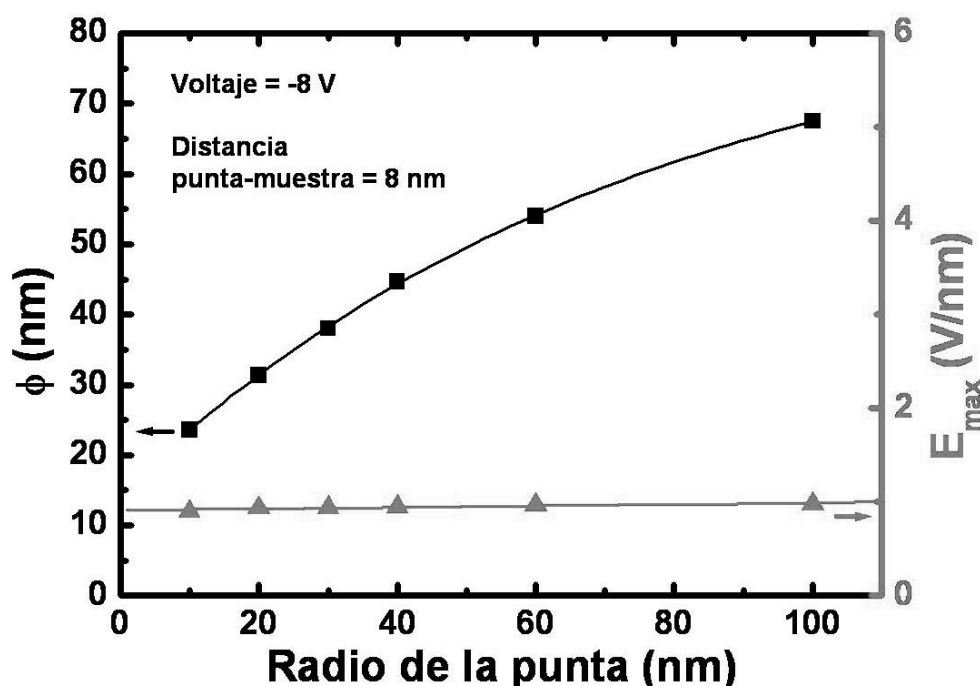


Fig. 3.12.- Evolución de la intensidad del máximo del campo eléctrico (triángulos) y la anchura de las lorentzianas correspondiente a la intensidad del campo eléctrico para E_{th} (cuadrados) para distintos valores del radio de la punta ($r=10-100$ nm).

Aunque en esta aproximación no se incluyen los efectos debidos a la presencia de un óxido dieléctrico sobre la superficie del material a oxidar, así como efectos derivados de la existencia de agua adsorbida sobre dicha superficie, la cual es sabido que tiende a desfocalizar el campo eléctrico sobre la superficie [45], los resultados del cálculo realizado presentados en este apartado nos servirán para entender de una manera cualitativa la tendencia de la geometría del óxido obtenido experimentalmente en función de los principales parámetros involucrados en el proceso de oxidación, ya que es bien conocido que el campo eléctrico entre la punta y la muestra determina de manera decisiva el tamaño y forma de los óxidos fabricados [46].

En la literatura pueden encontrarse trabajos en los que sí se presentan cálculos de la distribución de la intensidad del campo eléctrico sobre la superficie de la muestra teniendo en cuenta la presencia de un óxido dieléctrico sobre ésta [46].

3.4.2.- Estudio experimental sobre el proceso de oxidación local mediante AFM sobre sustratos de GaAs(001).

A continuación se procederá a mostrar los resultados experimentales obtenidos en el estudio del proceso de oxidación local por AFM en superficies de GaAs(001), con el objetivo de controlar la forma y el tamaño del punto de óxido obtenido en función de los parámetros más relevantes involucrados en el proceso de oxidación: voltaje aplicado entre la punta y la muestra, tiempo de oxidación, distancia entre la punta y la muestra y humedad relativa.

3.4.2.1.- Dependencia con el voltaje aplicado entre la punta y la muestra.

En la literatura pueden encontrarse numerosos trabajos en los que se estudia la dependencia de la geometría del óxido (diámetro y altura) en función del voltaje aplicado entre la punta y la muestra en modo de *no-contacto* [34,35,47,48], encontrándose en todos ellos una relación lineal entre el diámetro y la altura del óxido y dicho voltaje por debajo del régimen de saturación. Esto es, a mayor voltaje aplicado, mayor será tanto la altura como el diámetro del óxido finalmente obtenido.

Para entender los resultados obtenidos es necesario diferenciar entre dos tipos de óxidos. Por un lado tendremos óxidos con una estructura simple (hasta un voltaje dado) y por otro lado óxidos con una estructura doble (para voltajes mayores). A estos dos tipos de óxidos los llamaremos “óxidos simples” y “óxidos dobles” respectivamente de ahora en adelante. En la Fig. 3.13 se representan los perfiles correspondientes a un óxido simple, obtenido para un voltaje de -7V (línea discontinua), y un óxido doble, obtenido para un voltaje de -12V (línea continua).

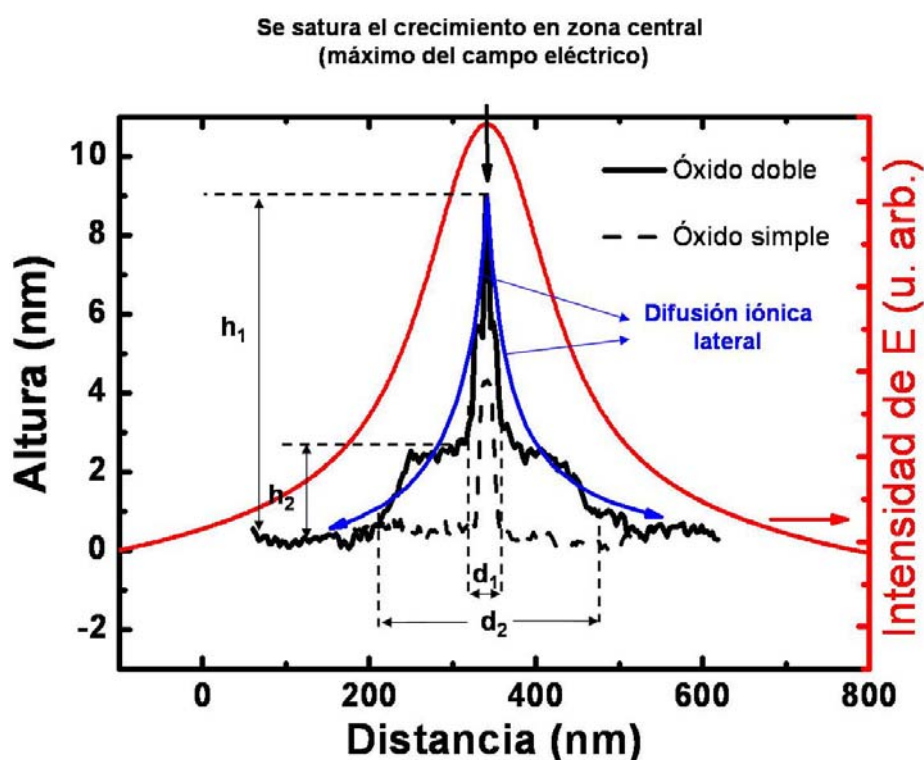


Fig. 3.13.- Representación de los perfiles de un óxido simple (línea discontinua) y un óxido doble (línea continua) obtenidos para un voltaje aplicado sobre la punta de AFM de -7V y -12V respectivamente. Se representa esquemáticamente la intensidad de campo eléctrico sobre la superficie (línea roja) para su comparación con las estructuras de óxido obtenidas. Las líneas azules representan la difusión iónica lateral de las especie OH^- y O^- cuando se llega al régimen de saturación para el crecimiento vertical del óxido (-12V).

En esta misma figura se representa una hipotética curva para la intensidad de campo eléctrico sobre la superficie (línea roja), correspondiendo el máximo de esta curva con aquella zona sobre la superficie situada justo encima del máximo del óxido fabricado. Como se muestra en esta figura, en la estructura de óxido doble pueden identificarse los diámetros y las alturas correspondientes al diámetro y la altura de la zona central del óxido (" d_1 " y " h_1 "), y de la estructura más ancha que se forma en la base (" d_2 " y " h_2 ").

En la Fig. 3.14 se muestra la evolución de la altura (a) y el diámetro (b) de los óxidos obtenidos en función del voltaje aplicado entre la punta y la muestra (entre -3V y -12V) cuando la distancia entre la punta y la muestra se mantiene constante en un valor de 10 nm, para una amplitud de oscilación de 8 nm. El tiempo durante el que se aplica cada pulso es de 500 ms. La humedad relativa se mantuvo constante en torno a un valor del 30% durante todos los experimentos. Para la elaboración de estas gráficas, para cada voltaje, se ha llevado a cabo una

estadística en la que se ha realizado la media de los valores obtenidos para la altura y diámetro en cinco puntos de óxido.

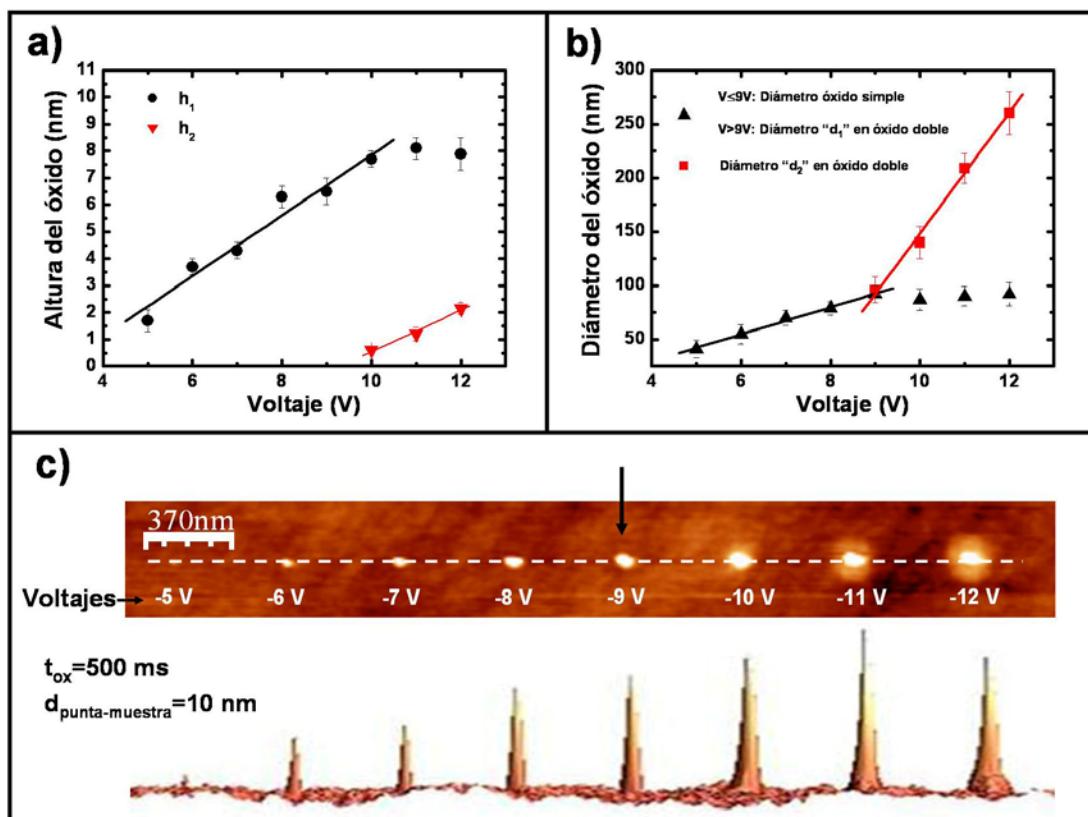


Fig. 3.14.- Evolución de los valores de la altura (a) y el diámetro (b) de los óxidos obtenidos en función del voltaje aplicado. En la parte inferior (c) se muestra la imagen AFM correspondiente a una fila de óxidos donde se ha variado el voltaje entre -7V y -12V, así como el perfil de la línea de óxidos. La distancia entre la punta y la muestra se mantiene constante a 10 nm. La duración de los pulsos de voltaje es de 500 ms. El valor de humedad relativa es del 30%.

Para la representación de la evolución de los diámetros de los óxidos obtenidos, en la Fig. 3.14(b) se representan conjuntamente el diámetro correspondiente a los óxidos simples obtenidos para valores de voltaje menor o igual que -9V y el diámetro " d_1 " de los óxidos dobles (zona central del óxido) mediante triángulos negros. Por otra parte, el diámetro " d_2 " se representa mediante cuadrados rojos. En la Fig. 3.14(a) se representan los valores de las alturas " h_1 " y " h_2 " de las estructuras de óxido fabricadas mediante círculos negros y triángulos invertidos rojos, respectivamente.

Así pues, tendríamos que para voltajes entre -5V y -9V, el óxido se formaría en aquellas zonas de la superficie donde el campo eléctrico es máximo (zona central en Fig. 3.13), obteniéndose óxidos simples para las condiciones de oxidación utilizadas. En este rango de voltajes, tanto la altura como el diámetro del óxido experimentan un aumento lineal en función

del voltaje aplicado entre la punta y la muestra, como era de esperar. Sin embargo, cuando el voltaje aplicado supera el valor de -9V, se observa que comienza a saturarse el crecimiento vertical del óxido en la zona central, favoreciéndose el crecimiento lateral de éste, dando lugar de esta manera a una estructura de óxido doble. Esto es, obtenemos una saturación en el diámetro " d_1 " de la estructura, mientras que el diámetro " d_2 " de la base de dicho óxido crece linealmente de una manera mucho más pronunciada (mayor pendiente). Esta evolución en el crecimiento del óxido puede explicarse en base a efectos de la carga espacial presente en el interior de los óxidos y que limita la cinética de crecimiento vertical del óxido para voltajes elevados, favoreciendo los procesos de difusión iónica lateral (flechas azules en Fig. 3.13), y por lo tanto el crecimiento lateral de los óxidos [49]. Debido a que la intensidad del campo eléctrico decrece desde su máximo (bajo el ápice de la punta de AFM) lateralmente sobre la superficie, el óxido crece mucho más lentamente en altura en las zonas laterales que en la zona central, generando así un volumen de óxido de una altura " h_2 " en torno a los 2 nm para un voltaje de -12V (de diámetro " d_2 ") alrededor de un pico claramente definido correspondiente al óxido formado en las primeras fases del proceso de oxidación (de diámetro " d_1 " y altura " h_1 ").

Por otra parte, dependiendo del modo en que se aplique el voltaje a la punta (AC o DC), puede controlarse también tanto la forma como el tamaño del óxido fabricado. En la Fig. 3.15 se muestran los óxidos obtenidos cuando se aplica un voltaje en modo DC y AC. En concreto, se observa que al cambiar del modo DC (-7V durante 500 ms) al modo AC con una frecuencia de 10 Hz (pulsos alternados -7V(50 ms)/+7V(50 ms) durante un total de 500 ms) se consigue disminuir el diámetro del óxido en un factor 2 (de 100 nm a 50 nm) y aumentar su altura en un factor 1.5 (de 2.7nm a 4.2 nm). Estos efectos observados cuando se cambia del modo DC al modo AC son atribuidos a una reorganización de la carga en el interior del óxido, de modo que se favorezca la difusión iónica en la dirección vertical, inhibiendo de este modo el crecimiento lateral del óxido [28,41,50]. En la literatura se presentan trabajos experimentales en los que se observa que para tiempos de oxidación suficientemente largos de pulsos de voltaje aplicados en régimen DC, la concentración de grupos H_3O^+ presentes en la intercara óxido/material aumenta de manera muy acusada. A su vez, la concentración de los grupos OH^- que llegan a la superficie (indispensables para generar el óxido) se reduce considerablemente por recombinación directa de éstos con los grupos H_3O^+ presentes (para dar H_2O). Mediante la aplicación de pulsos de voltaje en régimen AC, en la parte de éstos en la que el voltaje toma un valor negativo, los grupos H_3O^+ serían atraídos hacia la punta, disminuyendo así su concentración en las regiones cercanas al óxido. Como consecuencia, se favorecerá el crecimiento del óxido ya que tendremos

mayor concentración de OH⁻ disponibles [14,50]. Así pues, variando tanto el régimen en el que se aplica el voltaje, como la frecuencia de los pulsos aplicados en régimen AC, puede controlarse tanto la forma como el tamaño de los puntos de óxido. El principal inconveniente de utilizar el régimen AC respecto al modo DC para la fabricación de óxidos es el tiempo invertido en dicho proceso de fabricación, que aproximadamente viene a ser el doble para el régimen AC respecto al tiempo invertido en la fabricación de óxidos mediante pulsos en régimen DC.

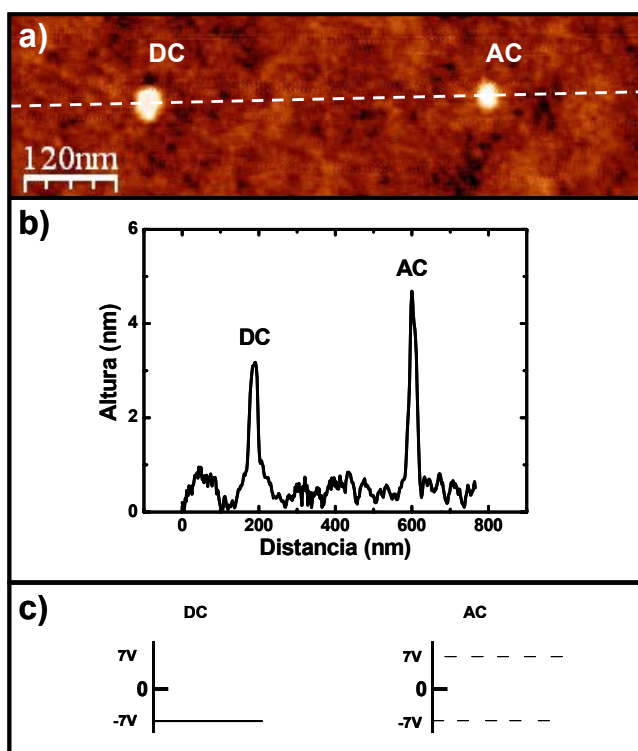


Fig. 3.15.- Óxidos obtenidos para un voltaje aplicado entre la punta y la muestra de -7V en DC y en AC a 10 Hz durante 500 ms (a). En los perfiles mostrados en (b) puede observarse una disminución en el diámetro del óxido y un aumento en su altura cuando se utiliza el modo AC respecto del modo DC. En (c) se representan esquemáticamente los pulsos de voltaje aplicados.

3.4.2.2.- Dependencia con el tiempo de oxidación.

En la Fig. 3.16 se muestran los valores de las alturas (a) y los diámetros (b) de los óxidos obtenidos en escala semilogarítmica para distintos tiempos de oxidación. El voltaje aplicado sobre la punta se ha mantenido constante a un valor de -8V, manteniendo una distancia entre la punta y la muestra de 10 nm para una amplitud de oscilación de 8 nm. La humedad relativa se mantuvo constante en torno a un valor del 30% durante los experimentos. Los resultados presentados muestran los valores medios de la altura y el diámetro de cinco óxidos para cada tiempo de oxidación.

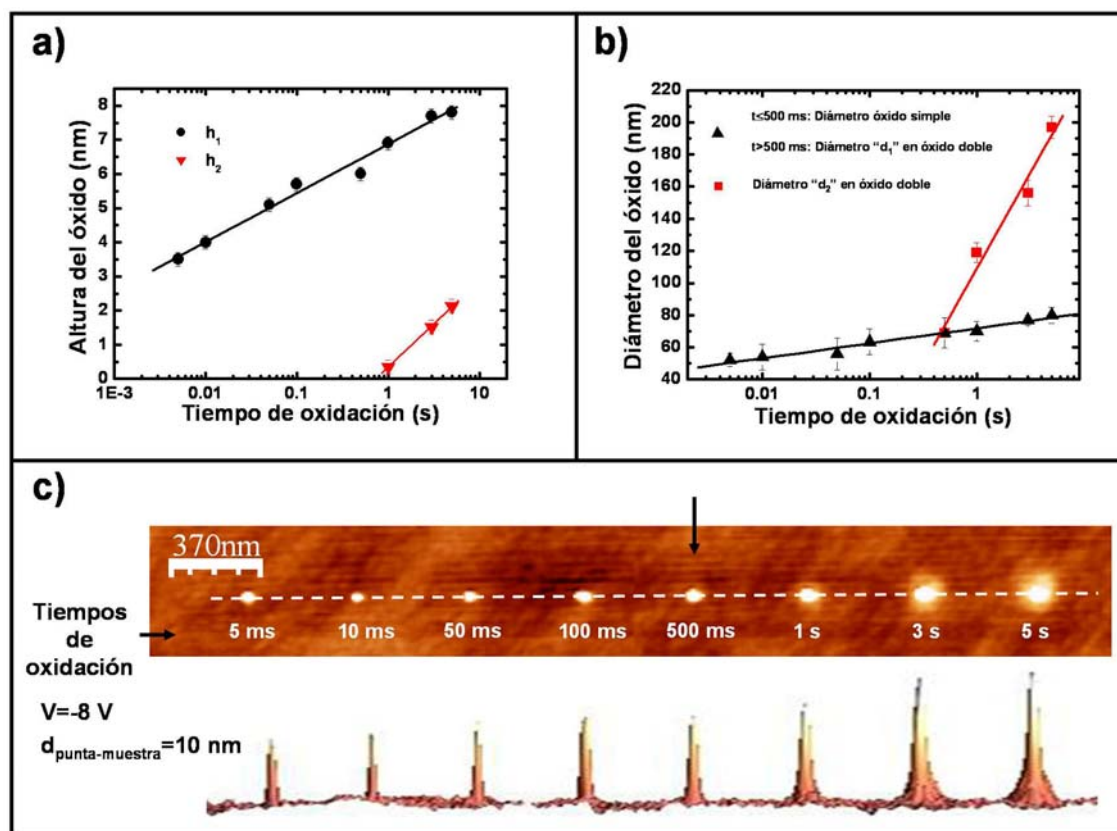


Fig. 3.16.- Evolución de los valores de la altura (a) y el diámetro (b) de los óxidos obtenidos en función del tiempo de oxidación. En la parte inferior (c) se muestra la imagen AFM correspondiente a una fila de óxidos donde se ha variado el tiempo de oxidación entre 5 ms y 5s, así como el perfil de la línea de óxidos. La distancia entre la punta y la muestra se mantiene constante a 10 nm. El voltaje aplicado sobre la punta es de -8V. El valor de humedad relativa es del 30%.

Al igual que en el caso anterior, aquí también obtenemos óxidos simples y dobles dependiendo, en este caso, del tiempo de oxidación para un voltaje fijo de -8V. Si observamos detenidamente el perfil mostrado de las líneas de óxido, podemos ver que la saturación en el crecimiento vertical del óxido (altura del óxido) no parece comenzar hasta valores para el tiempo de oxidación entre 3s y 5s, obteniéndose en estos casos óxidos con una estructura claramente doble. Es lógico pensar que este régimen de saturación en el crecimiento vertical del óxido en la zona central del mismo pueda alcanzarse tanto para elevados voltajes como para tiempos de oxidación largos, ya que en ambos casos se favorece el crecimiento del óxido en el proceso de oxidación. En este sentido, podría intuirse que el tiempo de oxidación umbral para que tenga lugar la transición de óxido simple a óxido doble será menor cuanto mayor sea el voltaje utilizado. De manera análoga, el voltaje umbral para llegar a esta transición será menor cuanto mayor sea el tiempo de oxidación utilizado.

Los datos experimentales para las alturas “ h_1 ” y “ h_2 ” de los óxidos de la Fig. 3.16(a) están representados en escala semilogarítmica, y como puede observarse en esta gráfica, éstos se ajustan muy bien a una ley de tipo logarítmico directo. Este comportamiento también se ha encontrado para el caso de óxidos fabricados mediante la técnica de oxidación con AFM sobre superficies de Si [37] y obedece al modelo sobre la cinética de crecimiento del óxido propuesto por Uhlig, como se expuso en el apartado 3.3.

Para la representación de la evolución de los diámetros de los óxidos obtenidos en función del tiempo de oxidación, en la Fig. 3.16(b) se presentan conjuntamente el diámetro correspondiente a los óxidos simples obtenidos para valores de tiempo de oxidación menor o igual a 500 ms y el diámetro “ d_1 ” de los óxidos dobles (zona central del óxido) mediante triángulos negros en escala semilogarítmica. Por otra parte, el diámetro “ d_2 ” se representa mediante cuadrados rojos. En esta gráfica distinguiremos dos regímenes en función del tipo de óxido obtenido. En un primer régimen tendremos la formación de lo que hemos llamado óxidos simples (hasta 500ms), mientras que en el segundo régimen obtenemos óxidos dobles (a partir de 500ms), como puede observarse más claramente en la línea de óxidos obtenida para distintos tiempos de oxidación mostrada en la Fig. 3.16(c). Así pues, realizando un ajuste de los diámetros obtenidos para los óxidos simples junto con los valores obtenidos para el diámetro “ d_1 ” de los óxidos dobles, se obtiene de nuevo una ley de tipo logarítmica directa. Realizando el ajuste sobre los datos correspondientes a los diámetros “ d_2 ”, obtenemos el mismo comportamiento logarítmico directo, aunque con una mayor pendiente. Este proceso de oxidación en las zonas laterales, para tiempos suficientemente elevados, terminaría en aquellas regiones de la superficie donde la intensidad del campo eléctrico no supere el valor umbral requerido para que el proceso de oxidación tenga lugar.

3.4.2.3.- Dependencia con la distancia entre la punta y la muestra.

Otra estrategia para conseguir controlar la forma y el tamaño de los óxidos es variar la distancia ente la punta y la muestra. En la Fig. 3.17 se presenta la evolución de la altura (a) y el diámetro (b) de los óxidos en función de la distancia entre la punta y la muestra. El voltaje aplicado se mantiene constante a un valor de -12V para todos los óxidos fabricados y el tiempo de oxidación es de 500 ms. El valor de la humedad relativa se mantiene constante a un valor del 30%. En la Fig. 3.17 se presenta la evolución de la altura y el diámetro de los óxidos en función de la distancia entre la punta y la muestra. Al igual que para los casos anteriores, los resultados presentados muestran los valores medios de la altura y el diámetro de cinco óxidos para cada

valor de la distancia entre la punta y la muestra considerado. En la Fig. 3.17(c) se muestra la línea de óxidos obtenidos para distintos valores de distancia entre la punta y la muestra (entre 5 nm y 22 nm).

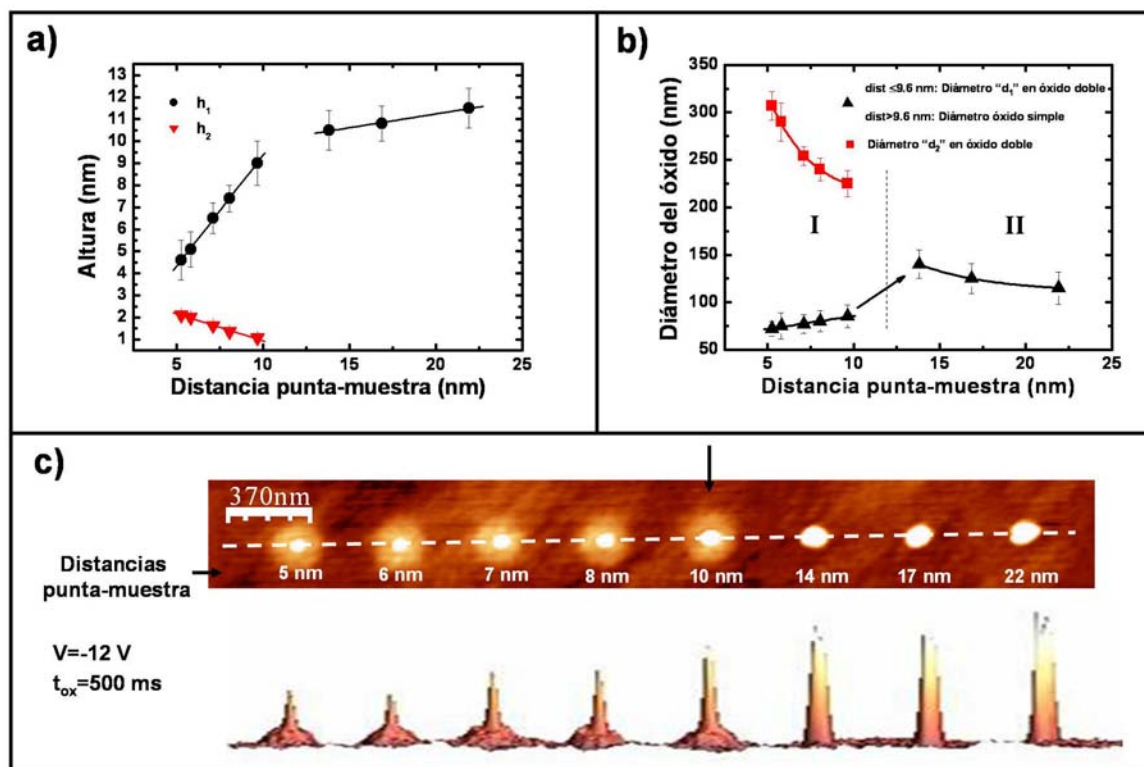


Fig. 3.17.- Evolución de los valores de la altura (a) y el diámetro (b) de los óxidos obtenidos (c) en función de la distancia punta-muestra. Se representan los resultados obtenidos para los dos diámetros de la estructura de óxido doble. El voltaje aplicado sobre la punta a -12V y el tiempo de oxidación de 500 ms. Valor de humedad relativa = 30%.

Como puede observarse, la altura " h_1 " de los óxidos aumenta a medida que aumentamos la distancia entre la punta y la muestra, mientras la altura " h_2 " disminuye. De acuerdo al cálculo realizado, cabría esperar que a medida que disminuyera la intensidad del campo eléctrico sobre la superficie, lo cual ocurre aumentando la distancia entre la punta y la muestra, debería disminuir la altura del óxido. Esto es observado experimentalmente para la altura " h_2 " (triángulos rojos invertidos en Fig. 3.17(a)), mientras que para la altura " h_1 " se observa justamente lo contrario (círculos negros en Fig. 3.17(a)). Si ajustamos los valores para la altura " h_1 " del óxido obtenido en función de la distancia entre la punta y la muestra, podemos distinguir dos regímenes claramente diferenciados en los que se observa un comportamiento lineal entre la altura y la distancia punta-muestra: i) distancias punta-muestra comprendidas entre 5 nm y 10 nm; ii) distancias punta-muestra comprendidas entre 14 nm y 22 nm. Tello et al. [51] observaron

experimentalmente que el crecimiento vertical del óxido está limitado por la interacción interatómica entre el óxido y la punta cuando el proceso de oxidación local se lleva a cabo en el modo de contacto, en el que punta y óxido están muy próximos, favoreciéndose el crecimiento lateral de éste. Se encuentra que estos efectos son más acusados cuanto mayor es la constante elástica K de la micro-palanca utilizada [19]. En particular, en este trabajo se encontró que las alturas de los óxidos obtenidos con micro-palancas de una constante elástica $K=0.05$ N/m eran significativamente mayores (hasta un factor 6) que las alturas obtenidas para los óxidos fabricados con micro-palancas de una constante $K=0.75$ N/m. Esto es, cuanto mayor es la constante elástica de la palanca (menos flexible) menor es el crecimiento del óxido en la dirección vertical. En base a estas consideraciones, y teniendo en cuenta que las micro-palancas utilizadas en este trabajo presentan una constante elástica $K=40$ N/m, la relación lineal encontrada entre la altura " h_1 " del óxido y la distancia entre la punta y la muestra en el rango de distancias comprendido entre 5 y 10 nm, podría explicarse teniendo en cuenta la interacción interatómica entre la punta y el óxido, la cual limitaría el crecimiento vertical del óxido. Esto es, el crecimiento vertical del óxido estaría limitado por la interacción de éste con la punta, lo cual unido al elevado voltaje aplicado sobre la punta (-12V) favorecería el crecimiento lateral del óxido con la consecuente formación de óxidos dobles.

Por otra parte, para valores de distancia entre punta y muestra mayores de 9 nm, se produce una transición en la forma del óxido obtenido, esto es, pasamos de tener óxidos dobles a óxidos simples. Si observamos la evolución de los diámetros " d_1 " y " d_2 " de los óxidos dobles para distancias entre punta y muestra menores que 9 nm (región I en Fig. 3.17(b)), observamos que a medida que alejamos la punta de la muestra, hay una ligera disminución del diámetro exterior (d_2) y un ligero aumento del diámetro interior (d_1), esto es, los efectos de saturación en el crecimiento vertical del óxido, los cuales favorecerían un incremento del diámetro exterior (d_2) del óxido, van desapareciendo paulatinamente a medida que distanciamos punta y muestra. Esto podría ser debido fundamentalmente a dos factores: una menor interacción entre el óxido y la punta y una disminución del campo eléctrico sobre la superficie de la muestra a medida que separamos la punta de la muestra. Para el rango de distancias entre la punta y la muestra superiores a 9 nm observamos que el crecimiento vertical del óxido se frena (menor pendiente) (ver altura en Fig. 3.17(a)), al mismo tiempo que el diámetro del óxido simple obtenido va decreciendo poco a poco (región II en Fig. 3.17(b)). Esta disminución del diámetro del óxido puede ser atribuida a la formación de un cuello de agua cada vez más estrecho a medida que distanciamos punta y muestra, el cual, como se indicó en apartados anteriores, limitará

lateralmente el crecimiento del óxido [7]. La transición en la forma del óxido observada pudiera ser debida a que la interacción interatómica entre el óxido y la punta para estas distancias entre la punta y la muestra superiores a 9 nm es prácticamente despreciable, de modo que el óxido puede crecer verticalmente con libertad, con la única limitación impuesta por la intensidad del campo eléctrico sobre la superficie y la formación de un cuello de agua estable.

3.4.2.4.- Dependencia con la humedad relativa.

Dado que el proceso de oxidación está directamente relacionado con la formación de un cuello de agua entre la punta y la muestra, y en concreto, con la densidad de iones OH^- y O^- presentes en la intercara entre el óxido y el sustrato, la humedad relativa del ambiente será un factor muy importante a tener en cuenta a la hora de controlar el proceso de oxidación. Por otra parte, las dimensiones del cuello de agua dependerán fuertemente también de dicha humedad relativa, de modo que tanto la forma como el tamaño de las estructuras de óxido estarán también condicionados por dicho perímetro [48,52]. En general, se ha encontrado que a medida que se aumenta el valor de la humedad relativa (manteniendo el resto de las condiciones experimentales constantes), el tamaño del óxido aumenta, ya que por efectos de condensación, la dimensión del cuello de agua, que confina espacialmente la reacción de oxidación, es mayor, con el consecuente aumento de la desfocalización de las líneas de campo eléctrico [53]. Asimismo, los efectos de saturación en el crecimiento vertical del óxido se verían aumentados al aumentar la humedad relativa, ya que habría mayor concentración de iones OH^- y O^- disponibles, dando lugar a un cambio en la forma del óxido obtenido (óxidos simple y dobles), de modo análogo a los resultados experimentales presentados en apartados anteriores [48].

En la Fig. 3.18 se representan los valores medios de la altura (a) y el diámetro (b) de los óxidos en función de la humedad relativa de la atmósfera en la que fueron fabricados (en el rango del 10% al 65%). Los resultados presentados muestran los valores medios de la altura y el diámetro de cinco óxidos para cada valor de la humedad relativa considerada. Como puede observarse, ambos parámetros aumentan al aumentar la humedad relativa. Los resultados que se presentan están realizados para una distancia entre la punta y la muestra de 10 nm y una amplitud de oscilación de 8 nm. Para estabilizar la humedad relativa en cada uno de los puntos mostrados, antes de proceder con la oxidación, se realizaron tiempos de espera de 30 min una vez alcanzado el valor deseado, asegurando de este modo una mayor estabilidad y uniformidad en los valores de la humedad relativa conseguidos. El tiempo de oxidación empleado en los experimentos es de 500 ms.

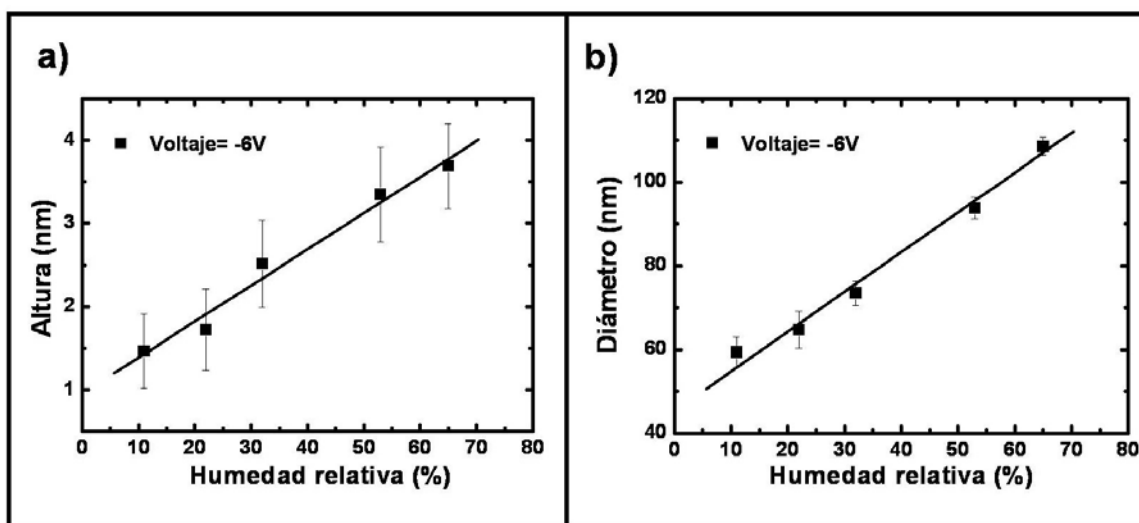


Fig. 3.18.- Evolución de los valores de la altura (a) y el diámetro (b) de los óxidos obtenidos en función de la humedad relativa. Se representan los resultados obtenidos para un voltaje aplicado entre la punta y la muestra de -6V. La distancia entre la punta y la muestra se mantuvo a un valor constante de 10 nm.

Como puede observarse en las gráficas presentadas, para un mismo voltaje aplicado entre punta y muestra, tanto el diámetro como la altura del óxido aumentan linealmente con la humedad relativa. En concreto, para las condiciones de trabajo utilizadas se pueden conseguir diámetros entre 60 nm y 110 nm, y alturas que varían entre 1.5 nm y 4 nm. No obstante, para estas condiciones de trabajo no se ha observado la formación de óxidos dobles, esto es, no se ha llegado al régimen de saturación en el crecimiento vertical del óxido. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de la dependencia del tamaño y forma del óxido obtenido con el voltaje, distancia punta-muestra y tiempo de oxidación, sería de esperar que aumentando el tiempo de oxidación o el voltaje aplicado entre la punta y la muestra pudiera llegarse a este régimen de saturación en el que se favorecería el crecimiento lateral de la estructura de óxido frente al crecimiento vertical de éste.

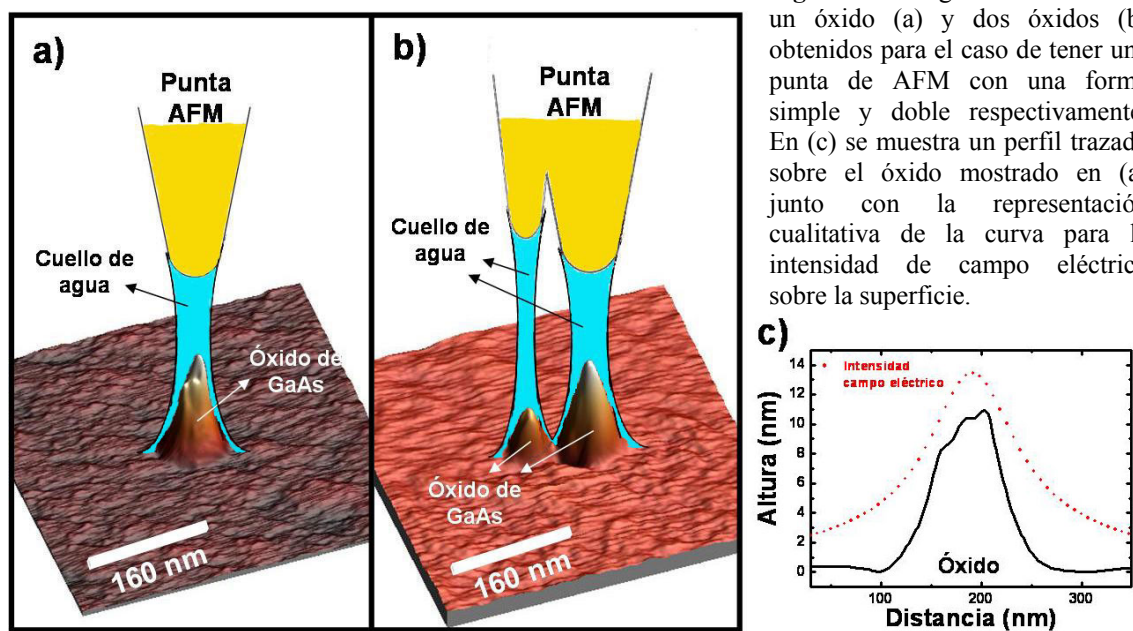
3.4.2.5.- Otros factores relevantes en el proceso de oxidación.

3.4.2.5.1.- Dependencia de la forma del óxido con la forma y tamaño de la punta.

La geometría de los óxidos obtenidos haciendo uso de la técnica de oxidación local mediante AFM está directamente relacionada con la distribución de la intensidad de campo eléctrico sobre la superficie del sustrato. Dicha distribución del campo eléctrico dependerá en primera instancia de la morfología de la punta de AFM utilizada [54], teniendo ésta consecuentemente un fuerte impacto tanto en el tamaño como en la forma de la estructura de

óxido obtenida en el proceso de oxidación. En concreto, el óxido presentará una mayor altura en aquellas zonas donde el campo sea más intenso, mientras que dicha altura decaerá lentamente a medida que nos alejemos de estas zonas sobre la superficie de la muestra, de manera comparable a como lo hace la intensidad de campo eléctrico sobre la superficie [14]. De esta manera, se puede inferir que el diámetro y la forma de la punta determinarán el diámetro del óxido así como la forma de la estructura de óxido obtenida respectivamente, obteniéndose óxidos más anchos para puntas con un mayor diámetro para unas condiciones experimentales de trabajo dadas.

En la Fig. 3.19 se muestran dos configuraciones distintas de óxidos obtenidas experimentalmente, las cuáles se corresponderían con las dos geometrías para la punta de AFM propuestas en esta figura: (a) un único óxido, cuando la forma de la punta fuera sencilla; (b) dos óxidos, correspondientes al caso en el que la punta presentara una forma doble como la que se ilustra.



En el proceso de oxidación, inicialmente el óxido comienza a crecer en aquella zona donde el campo eléctrico sea más intenso, extendiéndose a continuación tanto en altura como lateralmente [14]. En la Fig. 3.19(c) se muestra el perfil trazado sobre el óxido mostrado en la Fig. 3.19(a), junto con la representación ilustrativa de la curva para la intensidad de campo eléctrico sobre la superficie, resultante después de aplicar un voltaje entre la punta de AFM y la muestra. Espacialmente, el máximo de la intensidad del campo eléctrico estaría situado justo bajo el ápice de la punta de AFM. En esta representación puede observarse cómo el óxido es

más alto para aquellas zonas en las que la intensidad de campo eléctrico es mayor, mientras que a medida que la intensidad de campo eléctrico sobre la superficie disminuye (hacia los laterales), el óxido va disminuyendo en altura también, replicando la forma de la curva representada para la intensidad de campo eléctrico. Esto es, el crecimiento del óxido es más rápido en las zonas donde el campo eléctrico es mayor [14]. Por otra parte, hay ocasiones en las que para las mismas condiciones de oxidación y la misma punta de AFM, después de varias horas de trabajo, pasamos de obtener un único óxido en el proceso de oxidación a obtener una estructura compuesta por dos óxidos en proximidad, tal y como se muestra en la Fig. 3.19(b). Este resultado sólo puede explicarse considerando una evolución en la morfología de la punta de una forma simple a una forma doble. Si observamos detenidamente la estructura compuesta por los dos óxidos obtenida, podemos comprobar que uno de ellos presenta menor altura que el otro. Esto podría explicarse considerando la forma doble de la punta, esto es, compuesta por dos picos los cuales actuarían como dos puntas individuales situadas a distintas distancias de la muestra. De este modo, la intensidad de campo eléctrico en la superficie será menor para la punta más distante respecto a la más cercana, obteniéndose así dos óxidos con distintos tamaños, en donde el óxido más alto se formaría en aquella zona situada debajo de la punta más cercana.

Por lo tanto, sin ningún lugar a dudas, uno de los aspectos más importantes, sino el más importante, a tener en cuenta para conseguir controlar la forma y el tamaño de las estructuras de óxido de una manera reproducible, es la morfología de la punta. Por ello, para los procesos de fabricación presentados en esta tesis, al inicio de cada sesión de trabajo se procederá a reemplazar la micro-palanca, a la cual se encuentra acoplada la punta de AFM, por otra nueva.

3.4.2.5.2.- Dependencia con las propiedades intrínsecas de las muestras utilizadas: material y dopado.

Como se verá en detalle en el siguiente apartado, los sustratos epitaxiales presentan una menor rugosidad superficial que los sustratos comerciales, lo cual es fundamental para la reproducibilidad del proceso de oxidación en distintas zonas de la muestra. En este sentido, para el desarrollo de este trabajo, utilizaremos sustratos epitaxiales de GaAs(001). Estos sustratos han sido obtenidos después de crecer 0.5 μm de GaAs en el sistema MBE sobre sustratos comerciales de GaAs(001), sin introducir ningún dopado de manera intencionada (los detalles del crecimiento se muestran en el capítulo 4).

Dado que el proceso de oxidación, esto es, la formación de óxidos sobre la superficie, viene determinado inicialmente tanto por la concentración de grupos OH^- y O^- , como por la concentración de huecos presentes en la intercara, el tipo de dopado del sustrato utilizado va a influir decisivamente en la cinética de oxidación. En concreto, tanto el voltaje umbral a partir del cual se observa oxidación, como el ritmo de crecimiento de los óxidos en función del voltaje aplicado, dependerán fuertemente del tipo de dopado que tenga el sustrato. En este sentido, se ha observado que para sustratos tipo n el voltaje umbral es menor que para sustratos tipo p, observándose un ritmo de crecimiento del óxido en función del voltaje mayor para este último, ya que una vez iniciado el proceso de oxidación, disponemos de mayor concentración de huecos en los sustratos tipo p respecto de los tipo n [35,36]. Para verificar esta dependencia, también se han realizado estudios en función del grado de iluminación en muestras de dopado tipo n, p, p^{++} y n^{++} , observándose únicamente diferencias entre estados de iluminación y no iluminación en muestras tipo n^{++} [35]. Esto es atribuido fundamentalmente a que la concentración de huecos en ésta es mucho menor que en las otras, por lo que cualquier pequeño aumento en la concentración de huecos (formados al iluminarse la muestra) tiene unas repercusiones notables en la cinética del proceso de oxidación. Por lo tanto, estos resultados nos indican que a no ser que utilicemos sustratos altamente dopados tipo n, la presencia de una concentración de huecos suficientemente elevada como para que tenga lugar el proceso de oxidación siempre está asegurada en condiciones de trabajo de iluminación y temperatura ambientales.

En la Fig. 3.20 se muestran las alturas de los óxidos fabricados en función del voltaje aplicado entre la punta y la muestra para sustratos comerciales con dopado tipo n y tipo p, así como para sustratos epitaxiales. Para la fabricación de los puntos de óxido se mantuvo la punta fija en posiciones previamente determinadas mientras se aplicaba un voltaje variable entre -2V y -10V sobre la punta durante tiempos de 500 ms. La distancia entre la punta y la muestra se mantuvo constante a un valor de aproximadamente 12 nm, para una amplitud de oscilación de 16 nm. Estos experimentos se llevaron a cabo con la misma punta y en las mismas condiciones de oxidación, de modo que las variaciones en el tamaño de los óxidos obtenidos son atribuidas a diferencias en la cinética de oxidación debidas a diferencias en el dopado del sustrato. Durante el proceso de oxidación no se observó ningún efecto que evidenciara una evolución en la morfología de la punta. Como puede observarse en dicha Fig. 3.20, el comportamiento esperado en la cinética de oxidación para los distintos tipos de sustratos se reproduce fielmente. En concreto, observamos un voltaje umbral para sustratos con dopados tipo n y tipo p de unos 3V y 5V respectivamente, mientras que para nuestro sustrato epitaxial obtenemos un voltaje

umbral de unos 4V. Asimismo, observamos unas pendientes en los ajustes lineales de la altura del óxido frente al voltaje de 0.89, 1.42 y 2.21 para substratos comerciales con dopado tipo n, substratos epitaxiales y substratos comerciales con dopado tipo p respectivamente. Esto es, dado que en un substrato epitaxial, la densidad de huecos es mayor que en substratos con dopado tipo n y menor que los de tipo p, se obtienen tanto un voltaje umbral, como una cinética de crecimiento del óxido intermedios según era de esperar en vista a los resultados obtenidos por otros autores.

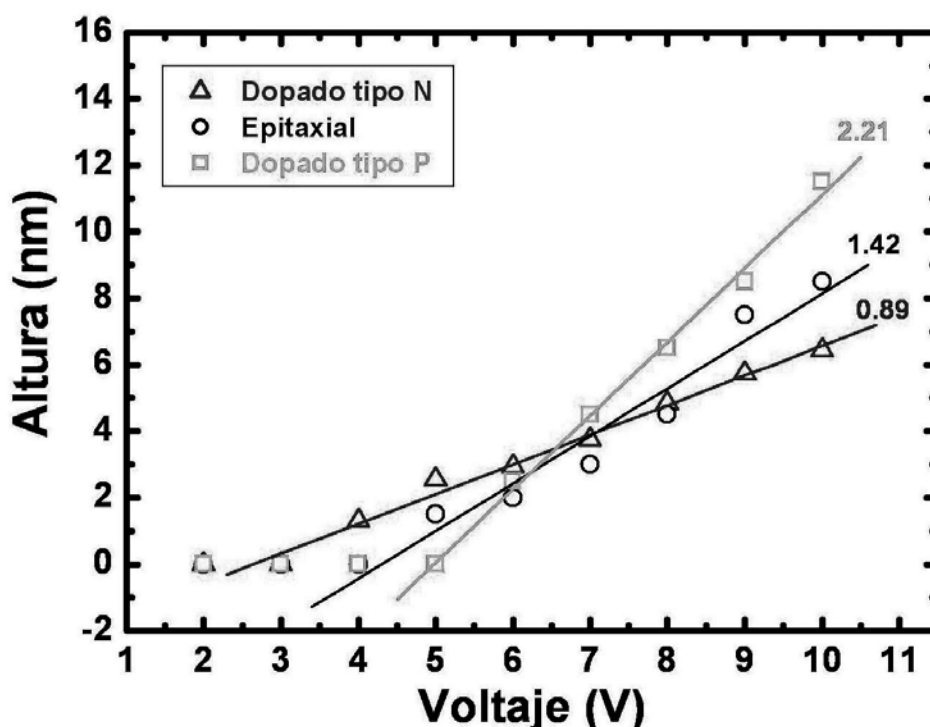


Fig. 3.20.- Valores de la altura obtenida en puntos de óxido fabricados sobre distintos tipos de substratos (dopado tipo n (rojo), p (verde) y epitaxial (negro)) para distintos valores de voltaje aplicado entre la punta y la muestra.

3.5.- Fabricación de substratos grabados.

3.5.1.- Descripción del sistema experimental.

El microscopio de fuerzas atómicas utilizado en el desarrollo de este trabajo es un microscopio comercial de la casa Nanotec (descrito en el capítulo anterior). La electrónica de este sistema está provista de unas salidas BNC a través de las cuales podemos conocer en tiempo real durante el proceso de oxidación los valores de la señal generada en el fotodiodo que nos indican el estado de oscilación de la micropalanca, los voltajes aplicados a los

piezoeléctricos y el voltaje aplicado a la punta. Para gestionar el manejo completo del AFM se dispone de un programa informático desarrollado por Nanotec (WSxM) [55].

Para que el proceso de oxidación tenga lugar aplicamos un voltaje negativo sobre una punta conductora de Si con un alto dopado tipo n, mientras la muestra se mantiene en todo momento conectada a tierra según se indica esquemáticamente en la Fig. 3.21. En condiciones de exposición directa a la atmósfera circundante (al aire), tendremos una capa de agua adsorbida en la superficie de la muestra y la punta, cuyo espesor dependerá de la humedad relativa.

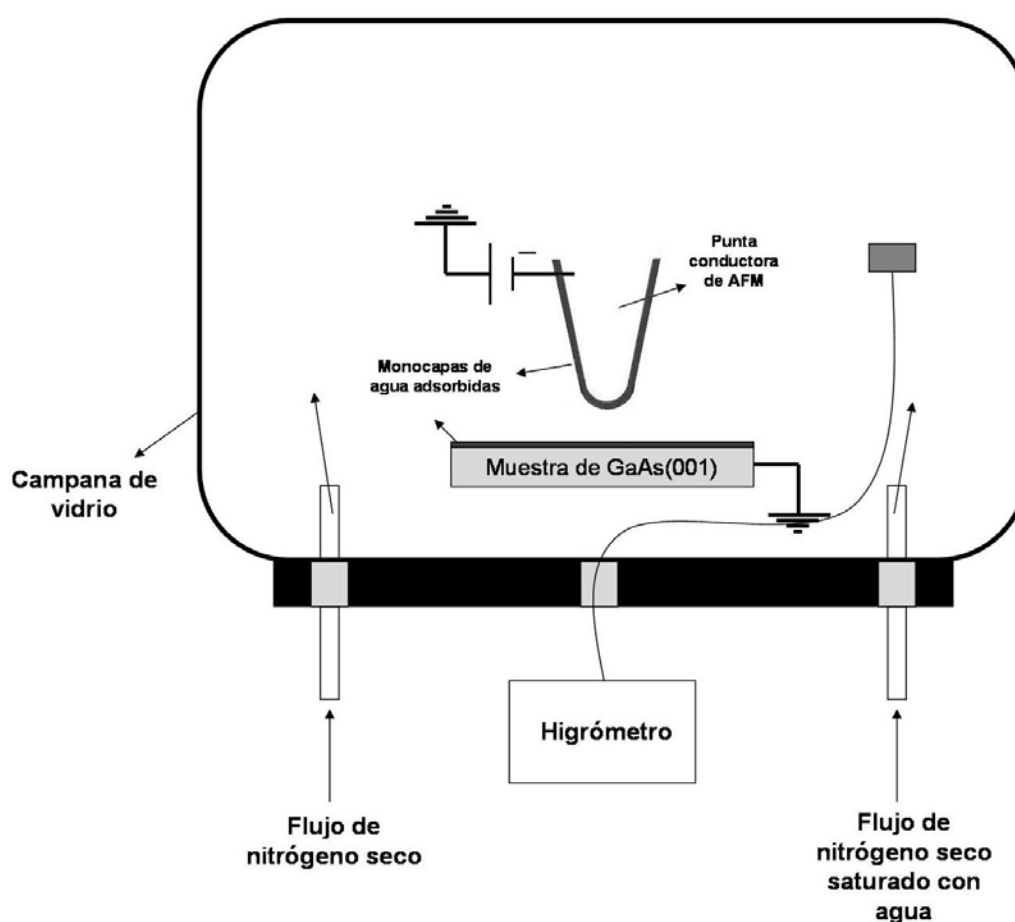


Fig. 3.21.- Representación esquemática del montaje del sistema experimental para establecer atmósferas de humedad relativa controlable.

Dado que el valor de este parámetro (humedad relativa) es relevante en el proceso de oxidación, resulta de gran interés poder controlarlo, para lo que el microscopio es cubierto con una campana de vidrio. El interior de la campana comunica con el exterior a través de tres orificios presentes en la base del sistema AFM. Por dos de estos orificios se introducen sendos flujos de nitrógeno seco y nitrógeno seco saturado con agua, mientras que el orificio restante se

deja descubierto tal y como se esquematiza en la Fig. 3.21. Este orificio que se deja descubierto es aprovechado para introducir el sensor del higrómetro mediante el que mediremos la humedad relativa de la atmósfera creada en el interior de la campana con una precisión en la medida del 1%. La idea consiste en regular las presiones parciales de ambos flujos mediante un manorreductor hasta alcanzar un valor estable de la humedad relativa de la atmósfera creada en el interior de la campana.

Para obtener el flujo de nitrógeno seco saturado con agua, éste se hace circular por un matraz con agua desionizada antes de ser conducido al interior de la campana. El agua desionizada nos asegura que en el proceso de oxidación tan solo tendremos moléculas de H_2O adsorbidas sobre la superficie del material a oxidar, evitando en este proceso introducir contaminación sobre la superficie que pudiera estar presente en el agua.

En la Fig. 3.22 se muestra una fotografía del montaje experimental utilizado donde se señalan cada uno de los elementos descritos anteriormente.

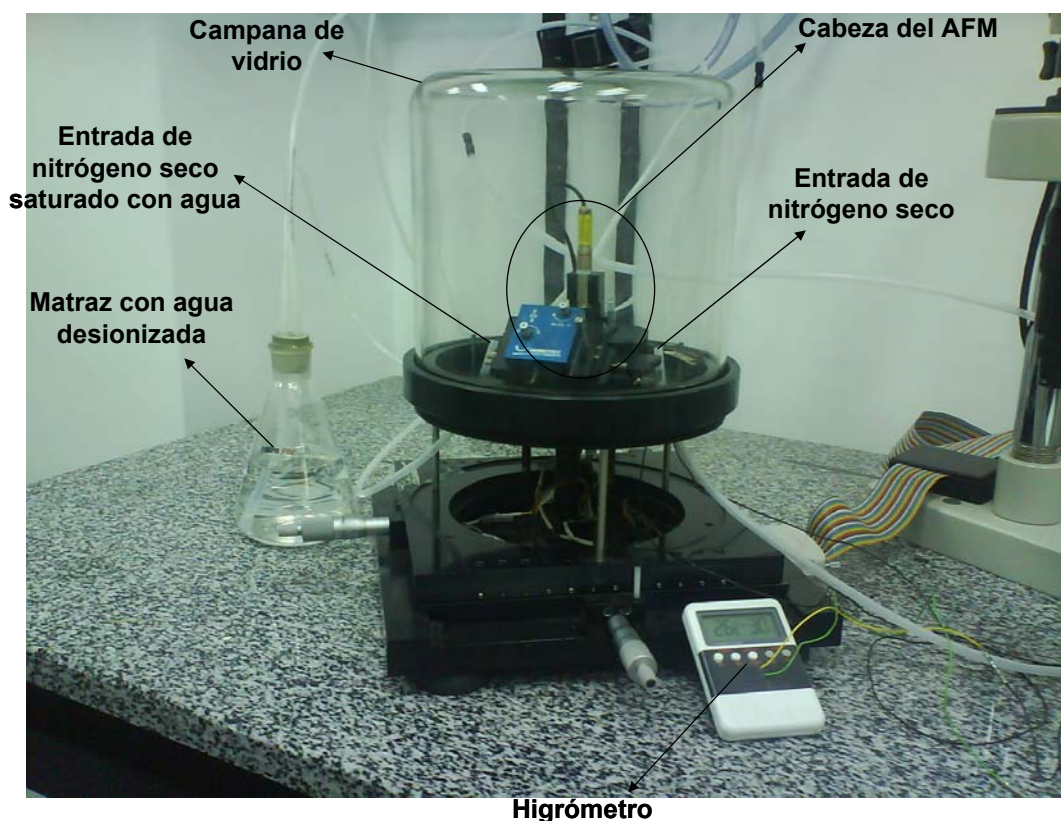


Fig. 3.22.- Fotografía del montaje experimental utilizado en los experimentos de oxidación.

1

de los programas necesarios para realizar los procesos de litografía mediante oxidación local por AFM, haremos uso del software WSxM desarrollado por Nanotec [55].

3.5.2.- Procedimiento experimental.

3.5.2.1.- Sustratos utilizados en los experimentos.

La reproducibilidad del proceso de oxidación en distintos puntos de la superficie dependerá en primera instancia de la rugosidad de dicha superficie, ya que un cambio en la rugosidad implicará un cambio de la intensidad de campo eléctrico debido a las variaciones de la distancia entre la punta y la muestra. Como se comentó anteriormente, para el desarrollo de este trabajo, se utilizarán sustratos crecidos epitaxialmente en el sistema MBE (sustratos epitaxiales), los cuales presentan menor rugosidad superficial que los sustratos de GaAs(001) comerciales. En la Fig. 3.23 se muestran las imágenes AFM de la morfología superficial correspondientes a un sustrato de GaAs(001) comercial (a) y un sustrato epitaxial de GaAs(001) (b). Como puede observarse en estas imágenes, los sustratos comerciales muestran unos rasgos típicos superficiales formados por rayas y hendiduras como consecuencia de los procesos de pulido y corte de los lingotes de GaAs realizados en el proceso de obtención de las obleas. Por otro lado, los sustratos epitaxiales muestran una superficie con terrazas extendidas de una altura del orden de la monocapa atómica. En la parte inferior de la Fig. 3.23 se muestran los perfiles obtenidos sobre la superficie de los dos tipos de sustratos a lo largo de la dirección cristalográfica [110], en los que se hace patente esta diferencia de la rugosidad de la superficie observada entre los dos tipos de sustratos. Realizando un análisis estadístico de esta rugosidad de la superficie, obtenemos unos valores RMS (del inglés, “*Root Mean Square*”) de 0.27nm para los sustratos comerciales y 0.14nm para los sustratos epitaxiales. Este valor RMS se define como el valor cuadrático medio dado por la expresión 3.14.

$$Valor_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}{n-1}} \quad (3.14)$$

donde z_i es el valor de la altura correspondiente a la posición i , y \bar{z} es el valor medio de la rugosidad de la superficie.

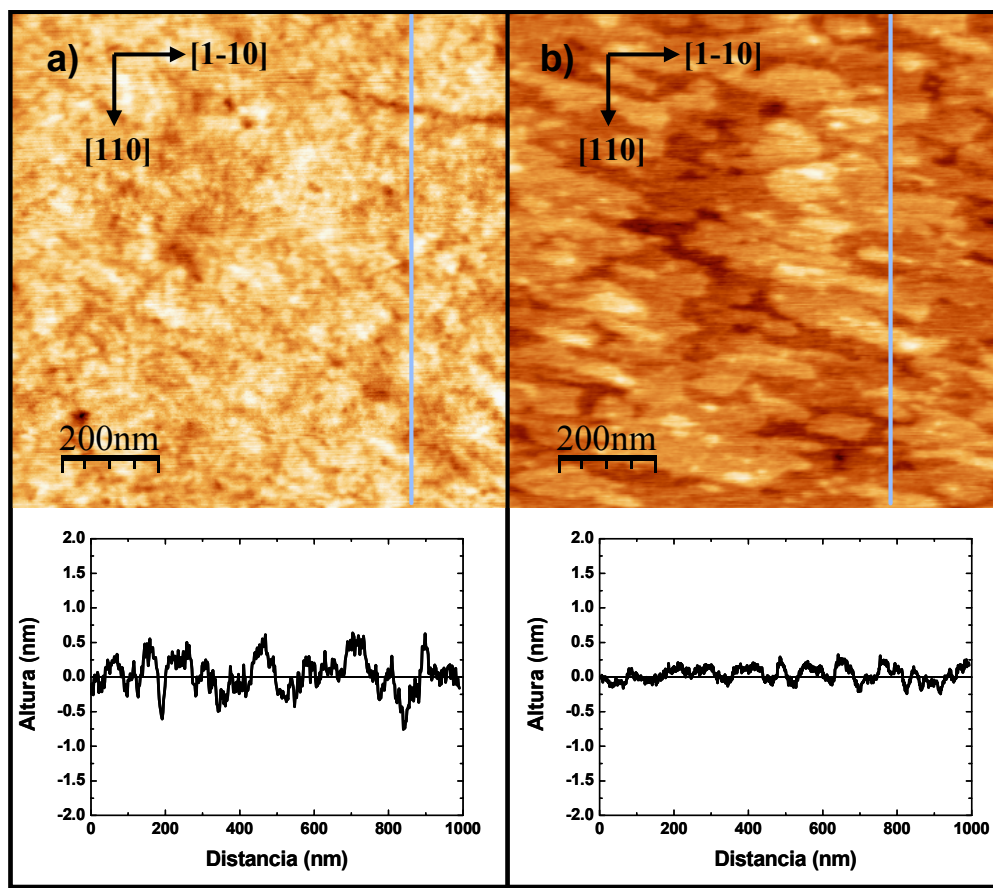


Fig. 3.23.- Imágenes AFM correspondientes a la superficie de un sustrato de GaAs(001) comercial (a) y un sustrato de GaAs(001) epitaxial (b). En la parte inferior de la figura se muestran los perfiles tomados a lo largo de la dirección [110].

3.5.2.2.- Preparación de la muestra.

Los sustratos epitaxiales crecidos en el MBE tienen un tamaño de $\frac{1}{4}$ de una oblea de GaAs(001) de 2 ó 3 pulgadas de diámetro, por lo que una vez extraído el sustrato del sistema MBE y despegado del porta-sustratos de Si, éste es troceado en porciones de un tamaño aproximado de 0.5 cm x 0.5 cm, que serán las muestras sobre las que trabajaremos a continuación. Para ello, introducimos un pequeño defecto orientado a lo largo de alguna de las direcciones de *fácil exfoliación* mediante una punta de diamante. Para el caso de sustratos de GaAs(001), estas direcciones se corresponden con las direcciones cristalográficas [110] y $[1\bar{1}0]$. Una vez introducido el defecto, al presionar ligeramente sobre él, éste se propagará longitudinalmente, dividiendo al sustrato en dos trozos. Repitiendo este proceso a lo largo de ambas direcciones, obtendremos porciones del sustrato del tamaño deseado.

Para poder llevar a cabo el proceso de oxidación es necesario que la muestra esté conectada a tierra. Esta conexión se realizará a través del porta-muestras del AFM (fabricado de Al), el cual se encuentra a su vez conectado a tierra a través de la electrónica del sistema. Convencionalmente, para asegurar una buena conexión eléctrica entre la muestra y el porta-muestras se hace uso de una disolución de pintura de plata y acetona. Dado que la muestra que queremos litografiar será introducida en el sistema MBE para su posterior recrecimiento, deberemos extremar las precauciones para evitar cualquier contacto físico entre la muestra y aquellos elementos que pudieran introducir agentes contaminantes sobre la superficie de ésta, como pueden ser el mismo porta-muestras del AFM o sustancias como la pintura de plata, que contiene disolventes. Para salvaguardar estos inconvenientes, la muestra es convenientemente pegada con In sobre un pequeño porta de Si (Fig. 3.24) (del mismo modo que se procede con las muestras que se introducen en el sistema MBE), asegurando de este modo que la muestra no entre en ningún momento en contacto físico con el porta-muestras del AFM al ser colocado sobre éste. Por otra parte, el In es un excelente material conductor de la electricidad, por lo que para asegurar la conexión entre el porta-muestras y la muestra, el porta de Si sobre el que se pega la muestra es cubierto por todas sus caras de In. El peso del conjunto formado por el trozo de Si y la muestra es suficiente para establecer el contacto eléctrico entre éste y el porta-muestras del AFM, simplificando así el montaje de la muestra en el sistema experimental.

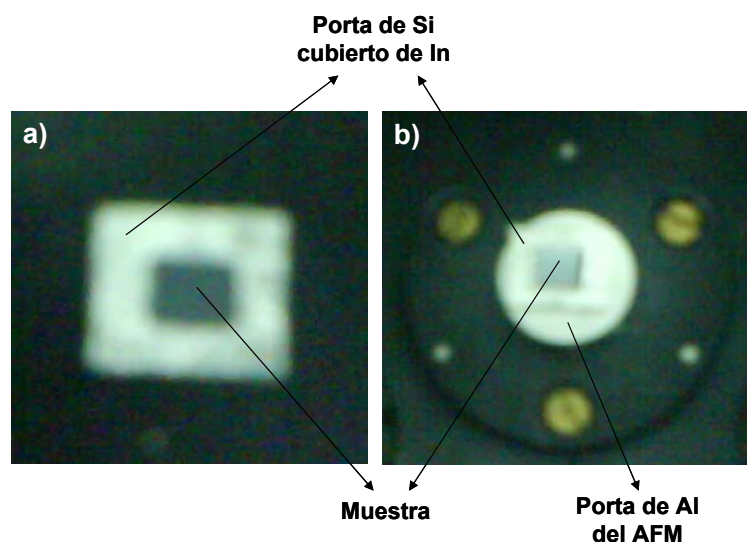


Fig. 3.24.- Fotografía de una muestra de GaAs(001) pegada a un pequeño porta de Si totalmente cubierto de In (a). En (b) se muestra la fotografía del conjunto “porta de Si-muestra” sobre el porta de Al del AFM.

Previo al proceso de oxidación, se realizan unas marcas sobre la superficie de la muestra que servirán para la posterior localización de la zona litografiada. Estas marcas consistirán en dos rayas perpendiculares de unas 10-15 μm de ancho en forma de “L” grabadas

con una punta de tungsteno. Para evitar introducir impurezas en este paso, la punta utilizada es desengrasada previamente mediante un tratamiento químico con acetona, etanol e isopropílico, seguido de un proceso de aclarado en abundante agua desionizada. Para evitar en la medida de lo posible la contaminación de la superficie de las muestras preparadas, éstas son introducidas posteriormente en cajas de teflón, las cuales son a su vez almacenadas en una cámara de metacrilato en cuyo interior se establece un flujo continuo de nitrógeno seco en condiciones de presión superior a 1 atm.

3.5.2.3.- Diseño de los motivos del grabado.

En este paso se establece el diseño del grabado que pretendemos fabricar mediante oxidación local con AFM. Para ello se elabora un programa informático (haciendo uso del software WSxM) que mandará las instrucciones necesarias a la cabeza del AFM y al elemento piezoeléctrico para reproducir el diseño que hayamos ordenado ejecutar. En este programa se asignarán valores concretos a cada uno de los parámetros involucrados en el proceso de oxidación, así como la distribución geométrica de los motivos del grabado. Así pues, cambiar el diseño de nuestro grabado será tan fácil como desarrollar un nuevo programa.

3.5.2.4.- Posicionamiento en la muestra.

Una vez realizados los pasos de preparación y selección del diseño, se procede a situar la punta del AFM dentro de lo que denominaremos “área de escritura”, que comprende aquella región de la muestra cercana a las marcas realizadas mecánicamente. Para visualizar las marcas definidas sobre la superficie de la muestra con una magnificación de hasta un factor x891, disponemos de un sistema óptico provisto de una cámara CCD situado sobre la cabeza del AFM (Fig. 3.25 (a)). En la Fig. 3.25 (b) se muestra una imagen, capturada mediante este sistema óptico, de la micro-palanca de AFM sobre la muestra dentro del área de escritura. En esta imagen, la punta de AFM se encuentra a tan solo unas decenas de nanómetros de la superficie de la muestra. Mediante este procedimiento se logra localizar la zona litografiada con un error de $\pm 5 \mu\text{m}$ de una manera reproducible.

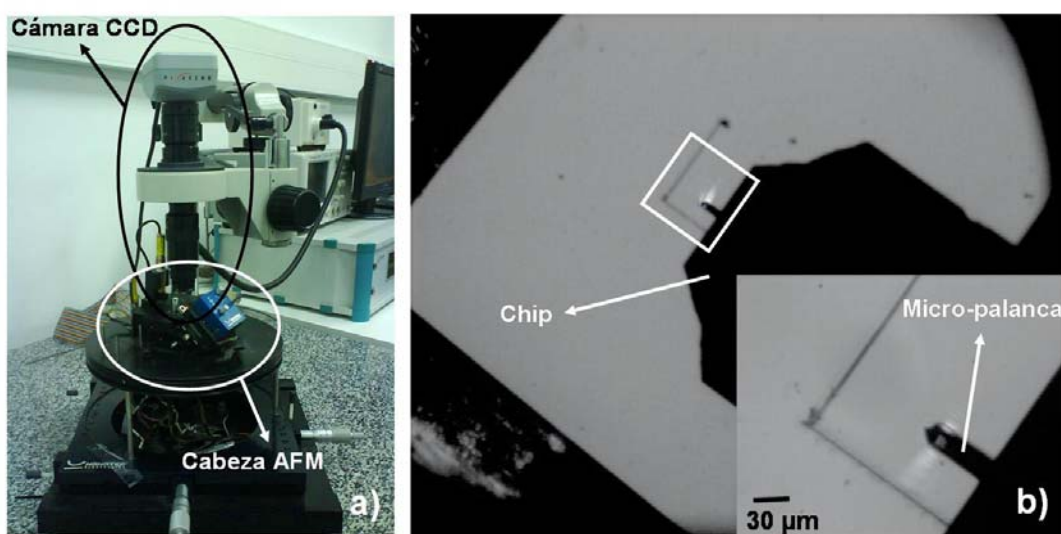


Fig. 3.25.- Fotografía del sistema óptico integrado en el sistema de medida AFM (a). En (b) se muestra una imagen captada mediante este sistema óptico de la micro-palanca a tan solo unas decenas de nanómetros de la superficie, dentro del área de escritura (zonas sobre la superficie próximas a las marcas litografiadas mecánicamente).

3.5.2.5.- Determinación de las condiciones de trabajo.

Antes de comenzar a realizar ninguna medida y/o proceso de oxidación, deberemos ajustar las condiciones de medida de modo que estemos operando en régimen de no-contacto, ya que de esta manera aseguramos que la interacción física entre la punta y la muestra sea mínima. A continuación, dependiendo del tamaño y la forma de los motivos del grabado que vayamos a realizar y en base al diseño del grabado seleccionado, deberemos ajustar las condiciones de trabajo. Esto es, seleccionar adecuadamente la amplitud de oscilación de la micro-palanca, la distancia entre la punta y la muestra, la humedad relativa de la atmósfera en la que estemos trabajando, el voltaje aplicado a la punta y el tiempo que se mantiene aplicado este voltaje (tiempo de oxidación).

Para poder conocer *in-situ* tanto la amplitud de oscilación de la micro-palanca, como la distancia entre la punta y la muestra para unas condiciones de trabajo dadas, haremos uso de un osciloscopio, en el cual registraremos las señales correspondientes a la registrada por el fotodiodo y al voltaje aplicado al elemento piezoeléctrico sobre el que se encuentra situada la muestra. La lectura en el osciloscopio de la señal procedente del fotodiodo vendrá dada en voltios, después de que esta señal pase por un convertor I/V. La señal medida en el fotodiodo nos aportará información acerca de la dinámica de la micro-palanca, mientras que el voltaje aplicado al elemento piezoeléctrico nos aportará información acerca de los desplazamientos sufridos por éste. Realizando convenientemente un calibrado previo tal y como se muestra a

continuación, puede obtenerse la relación existente entre el voltaje correspondiente a la señal en el fotodiodo (medida en el osciloscopio) y los nanómetros equivalentes. De este modo, mediante la medida de la señal de la amplitud de oscilación de la micro-palanca en el osciloscopio, podemos acceder a toda la información respecto a la dinámica de ésta directamente en nanómetros.

En la Fig. 3.26 se muestra la evolución en la dinámica de la micro-palanca (voltaje en eje Y) en función del voltaje aplicado al elemento piezoeléctrico para aproximar la micro-palanca a la muestra (eje X). Inicialmente, la micro-palanca se encuentra oscilando con una amplitud dada sobre la superficie (región I en Fig. 3.26). A continuación, se comienza a acercar lentamente la muestra a la micro-palanca aplicando para ello un voltaje determinado al elemento piezoeléctrico (región II en Fig. 3.26). Como puede observarse, la amplitud de oscilación de la micro-palanca comienza a disminuir de manera progresiva a medida que la punta se acerca a la superficie de la muestra. Una vez que la muestra y la punta acoplada a la micro-palanca han entrado en contacto físico (amplitud de oscilación cero), si se continúa elongando el elemento piezoeléctrico (se aplica un voltaje mayor), la micro-palanca y la muestra se desplazan de manera solidaria, teniendo lugar la deflexión de la micro-palanca (región III en Fig. 3.26).

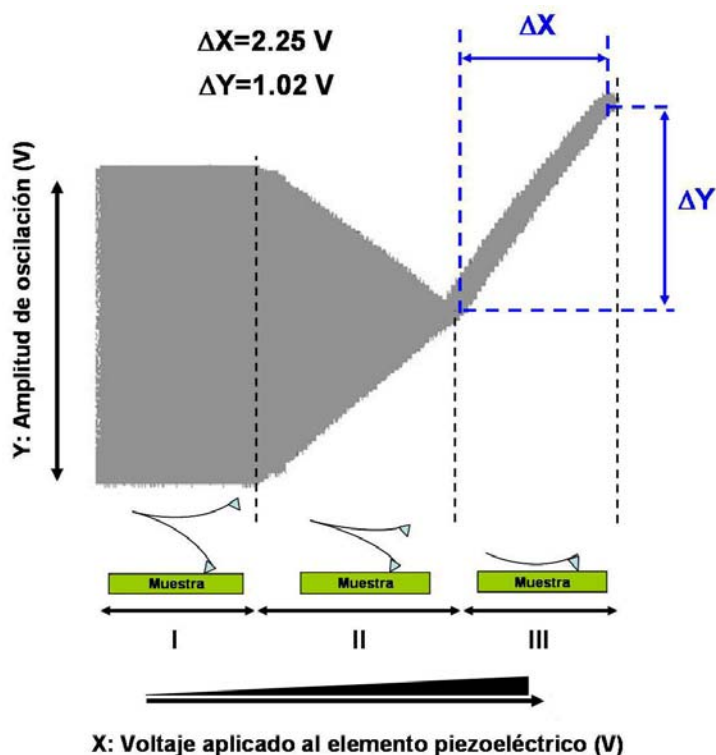


Fig. 3.26.- Señal recogida por el fotodiodo del sistema AFM correspondiente a: I) la amplitud de oscilación de la micro-palanca en interacción con la muestra para un punto de trabajo (*setpoint*) dado; II) disminución de la amplitud de oscilación de la micro-palanca al irse acercando a la superficie de la muestra; III) la micro-palanca deja de oscilar y se deflexa.

Dado que en la región III de la Fig. 3.26, la micro-palanca se está deflectando una vez que contacta físicamente con la muestra (amplitud de oscilación nula), la pendiente de la recta trazada por la señal registrada en el fotodiodo nos marcará el grado de deflexión de la micro-palanca, el cual dependerá de los factores geométricos de dicha micro-palanca (longitud fundamentalmente). Normalmente, para un mismo modelo de micro-palanca, este valor (longitud de la micro-palanca) puede variar de unas micro-palanca a otras debido a la dispersión obtenida en el proceso de fabricación de las mismas. Consecuentemente, cada micro-palanca podrá oscilar de manera diferente para una misma fuerza excitadora, mostrando una pendiente distinta en el régimen de deflexión mostrado en la región III de la Fig. 3.26. Por ello, cada vez que reemplacemos una micro-palanca por otra tendremos que realizar un calibrado de ésta.

Este calibrado lo realizaremos a partir de la recta obtenida en la región III de la Fig. 3.26, correspondiente al régimen en el que la micro-palanca y la muestra se mueven solidariamente, cumpliéndose la relación $\Delta X(nm) = \Delta Y(nm)$, esto es, que el desplazamiento realizado por el elemento piezoeléctrico sea igual a la deflexión sufrida por la micro-palanca. Para poder convertir el voltaje aplicado al elemento piezoeléctrico (V_p) en los nanómetros que éste se ha elongado en la dirección vertical, se realizó previamente un calibrado mediante la medida de una muestra patrón, obteniéndose un valor de conversión $C_{piezo}=34.74 \text{ nm}/V_p$. De este modo, resolviendo la expresión 3.15, podremos calcular el factor de conversión ($C_{fotodiodo}$), el cual nos permitirá convertir la señal procedente del fotodiodo (V_f), correspondiente a la oscilación de la micro-palanca, en nanómetros.

$$\Delta X(V_p)C_{piezo} = \Delta Y(V_f)C_{fotodiodo} \quad (3.15)$$

Para el caso concreto mostrado en la Fig. 3.26, a partir de la expresión 3.15 se obtendría un valor $C_{fotodiodo} \sim 76 \text{ nm}/V_f$. Conocido $C_{fotodiodo}$, podría conocerse la amplitud de oscilación de la micro-palanca en nanómetros sin más que medir sobre la pantalla del osciloscopio los voltios correspondientes a dicha amplitud y multiplicarlos posteriormente por este factor. Por otra parte, para la medida de la distancia entre la punta y la muestra (en nanómetros), para un *setpoint* dado, bastaría con medir los voltios aplicados al elemento piezoeléctrico hasta justo el momento en el que la micro-palanca y la muestra comienzan a moverse solidariamente (región II en Fig. 3.26) y multiplicarlos por el factor C_{piezo} .

Una vez que se han seleccionado los valores de los diferentes parámetros que determinan nuestras condiciones de trabajo, éstos son introducidos en el programa informático y se procede a su ejecución. En este punto deberemos tener la precaución de revisar que todas las condiciones experimentales sean estables, con el objetivo de obtener un grabado lo más uniforme posible y reproducible para la fabricación de distintas muestras con características similares. Para los experimentos realizados donde se varíe la humedad relativa, una vez alcanzado el valor deseado para ésta, se dejará un tiempo de espera de unos 30 minutos aproximadamente para asegurar un valor estable.

Para la caracterización morfológica del grabado fabricado, en principio, utilizaremos la misma punta con la que se ha realizado todo el proceso de oxidación, extremando la precaución en el modo de medida utilizado, procurando en todo momento que sea el correspondiente al régimen de *no-contacto*, para evitar en lo posible la modificación de la morfología de la punta.

Una vez que se ha realizado el grabado, se procede a registrar gráficamente la posición relativa de la micro-palanca respecto de las marcas realizadas sobre la superficie de la muestra (imagen mostrada en la Fig. 3.25(b)). La imagen es capturada con una resolución de 640x480 píxeles y con un aumento de un factor x891. Sin lugar a duda, éste es el punto más crítico en todo el proceso de fabricación, ya que todos los procesos posteriores de caracterización morfológica y óptica de estas zonas después del proceso de crecimiento epitaxial, dependen del éxito logrado en la localización de la zona litografiada.

3.5.3.- Obtención de sustratos grabados.

Aplicando los resultados obtenidos en el estudio del proceso de oxidación local para la fabricación de estructuras de óxido con control en su tamaño y forma, se fabricarán matrices bidimensionales de óxidos mediante la técnica de oxidación local con un AFM sobre sustratos de GaAs(001). Estos óxidos así fabricados están compuestos fundamentalmente por las especies químicas Ga_2O_3 y As_2O_3 [8,56], de modo que después de realizar un ataque químico con HF (49%), éstos serán eliminados selectivamente frente al GaAs, resultando matrices bidimensionales de agujeros de tamaño nanométrico situados espacialmente exactamente en aquellos lugares donde habíamos fabricado los puntos de óxido. Como se verá en detalle a lo largo de este apartado, la forma y el tamaño de los agujeros obtenidos dependerá de la forma y el tamaño de las estructuras de óxido inicialmente fabricadas. Para estudiar la dependencia del

proceso de nucleación del InAs, durante el proceso de crecimiento epitaxial, con la forma y el tamaño de los agujeros, se procedió a la fabricación de matrices de óxidos con distintas características geométricas.

Estudios experimentales sobre la composición química de superficies de substratos de GaAs(001) tratadas con HF, demuestran que después de dicho ataque se obtiene una superficie rica en As, parcialmente cubierta por diferentes especies de una composición elemental dada por la fórmula Ga-F_x , con una disminución apreciable de las impurezas de carbono presentes sobre dichas superficies [57,58]. Estos compuestos de fluoruro serán eliminados de la superficie mediante un tratamiento con agua desionizada, resultando finalmente una superficie parcialmente cubierta por óxidos tanto de Ga como de As en iguales proporciones [57].

Como paso previo al crecimiento epitaxial, el proceso de ataque químico con HF fue optimizado sobre substratos comerciales de GaAs(001), con el objetivo de obtener superficies planas a nivel de monocapa atómica, libres de óxido e impurezas. Este tipo de superficie es la que tenemos que conseguir entre los motivos del grabado (nanoagujeros) definido sobre el substrato para abordar con posibilidades de éxito la obtención de puntos cuánticos de InAs únicamente en los lugares impuestos por los motivos del grabado.

Para realizar este proceso de optimización, se procedió a realizar dicho ataque sobre distintas muestras para un tiempo de ataque de 15s, 30s, 1min y 5min. Después de realizar el ataque químico para cada uno de los tiempos indicados, la muestra se aclara abundantemente (8 aclarados) en agua desionizada, interrumpiendo así el proceso de ataque químico, a la vez que se eliminan los restos de fluoruros que pudieran quedar sobre la superficie. Con el objetivo de evitar introducir impurezas sobre la superficie de los substratos durante este proceso, los recipientes utilizados son desengrasados y almacenados en una cámara donde se establece un flujo de nitrógeno seco constante. Por otra parte, antes de realizar el ataque químico, los recipientes se mantienen llenos con HF durante aproximadamente 45 minutos en un proceso de limpieza previo. A continuación, se renueva el ácido y se procede a realizar el ataque.

En la Fig. 3.27 se muestran las imágenes AFM correspondientes a la morfología de la superficie de GaAs(001) obtenida después de realizar el ataque con HF para tiempos de ataque de 15s (a), 30s (b), 1min (c) y 5min (d). Como puede observarse en los perfiles trazados sobre las imágenes AFM de las distintas superficies obtenidas (parte inferior en Fig. 3.27), a medida que aumentamos el tiempo de ataque, el valor RMS de la rugosidad superficial disminuye. En concreto, para un tiempo de 5 min se obtiene un mínimo en este valor (0.23 nm), no

observándose mayor evolución para tiempos de ataque superiores a 5 min. Así pues, a la vista de estos resultados se decidió realizar el ataque químico con HF durante tiempos de 5 min para eliminar los óxidos de GaAs, procediendo sistemáticamente siguiendo los pasos indicados.

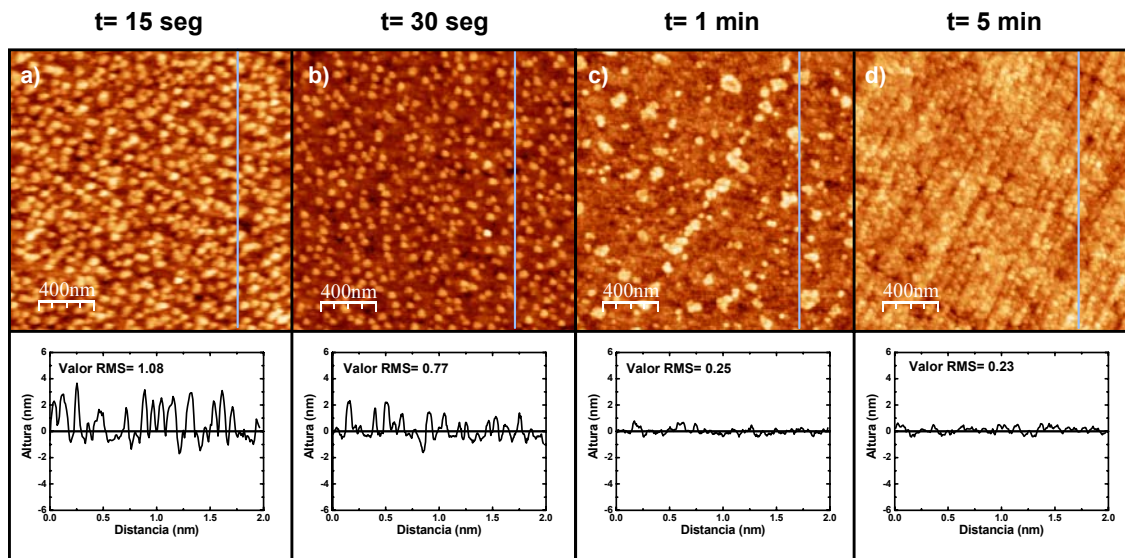


Fig. 3.27.- Imágenes AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}$) de la morfología de la superficie de un sustrato de GaAs(001) después de realizar un ataque con HF al 49% durante 15 s (a), 30 s (b), 1 min (c) y 5 min (d). En la parte inferior de la figura se adjuntan los perfiles trazados sobre la superficie y los valores RMS de la misma para cada uno de los tiempos de ataque.

Una vez controlado el proceso de ataque químico mediante un tratamiento de la superficie con HF(49%) (5 min) con el objetivo de eliminar selectivamente los óxidos de GaAs sobre sustrato de GaAs(001), manteniendo una superficie plana a nivel de la monocapa atómico, se procedió a la fabricación de los sustratos grabados que serán posteriormente introducidos en el reactor MBE.

En la Fig. 3.28 se muestran las imágenes AFM de una matriz de óxidos simples (a), y la matriz de agujeros obtenida después de realizar el ataque químico con HF (49%) durante 5 minutos (b), así como los perfiles trazados sobre la imagen AFM de uno de los óxidos de la matriz de óxidos simples de altura “ h ” (línea roja) y la imagen AFM del agujero (motivo) de profundidad “ d ” resultante después de realizar dicho ataque químico (c). Para la fabricación de la matriz de óxidos presentada se aplicó un voltaje de -8V sobre la punta para un tiempo de oxidación de 500 ms, manteniendo una distancia entre ésta y la muestra de 10 nm, para una amplitud de oscilación de 8 nm. La humedad relativa se mantuvo en un valor del 30%. Como puede observarse en los perfiles mostrados, las dimensiones y la forma del perfil del agujero obtenido después del tratamiento con HF replican la forma y las dimensiones del perfil del óxido inicial, dentro del error en la medida introducido por la convolución entre la punta del AFM y el

perfil de la superficie. Esto es, seleccionando el tamaño y la forma de los óxidos fabricados, podremos seleccionar directamente el tamaño y la forma de los agujeros que formarán nuestro grabado. En otras palabras, controlando la cinética de crecimiento del óxido como se ha mostrado en apartados anteriores, podremos controlar el diseño de los motivos del grabado. Típicamente, en el proceso de fabricación de estos óxidos simples se han obtenido distribuciones de óxidos con una dispersión del 6% en la altura y una dispersión del 10% en el diámetro, para unas dimensiones de óxido simple similares a las presentadas en la Fig. 3.28.

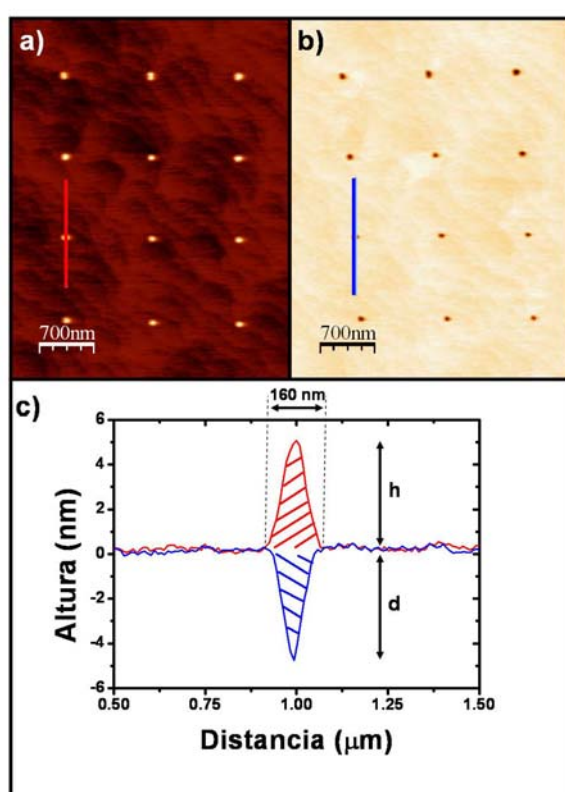


Fig. 3.28.- Imágenes AFM de una matriz de óxidos simples (a) y los agujeros obtenidos después de realizar el ataque químico con HF (49%) durante 5 min (b). En (c) se presenta el perfil trazado sobre uno de los óxidos de la matriz (altura h) y el agujero resultante después de realizar el ataque químico (profundidad d).

Cuando el ataque con HF se realiza sobre una matriz inicial de óxidos dobles, al igual que para el caso de los óxidos simples, se obtiene una matriz de agujeros de las mismas dimensiones y forma que el negativo del perfil del óxido inicial. Esto puede observarse en la Fig. 3.29 donde se muestran las imágenes AFM de una matriz de óxidos dobles (a), y la matriz de agujeros obtenida después de realizar el ataque químico con HF (49%) durante 5 minutos (b), así como los perfiles trazados sobre las imágenes AFM de uno de los óxidos y el agujero resultante después del ataque químico (c). Para la fabricación de la matriz de óxidos dobles presentada se aplicó un voltaje de -14V sobre la punta para un tiempo de oxidación de 500 ms, manteniendo una distancia entre ésta y la muestra de 12 nm. La amplitud de oscilación de la

micro-palanca se mantuvo en un valor de 11 nm y la humedad relativa en un valor del 30%. Al contrario que para el caso de óxidos simples, donde se pueden fabricar matrices de hasta 400 puntos de óxido en una misma sesión controlando el tamaño de una manera reproducible, para el caso de los óxidos dobles se obtienen distribuciones de óxidos con una dispersión del 10% en las dimensiones laterales y de hasta el 30% en la altura, no pudiéndose fabricar matrices tan extensas como para el caso de los óxidos simples. Esto es debido fundamentalmente a las condiciones extremas a las que se somete la punta en el proceso de oxidación para conseguir óxidos dobles, esto es, altos voltajes, largos tiempos de oxidación y/o pequeñas distancias entre la punta y la muestra (mayor interacción interatómica entre óxido y punta), lo cual producirá un gran deterioro de la punta.

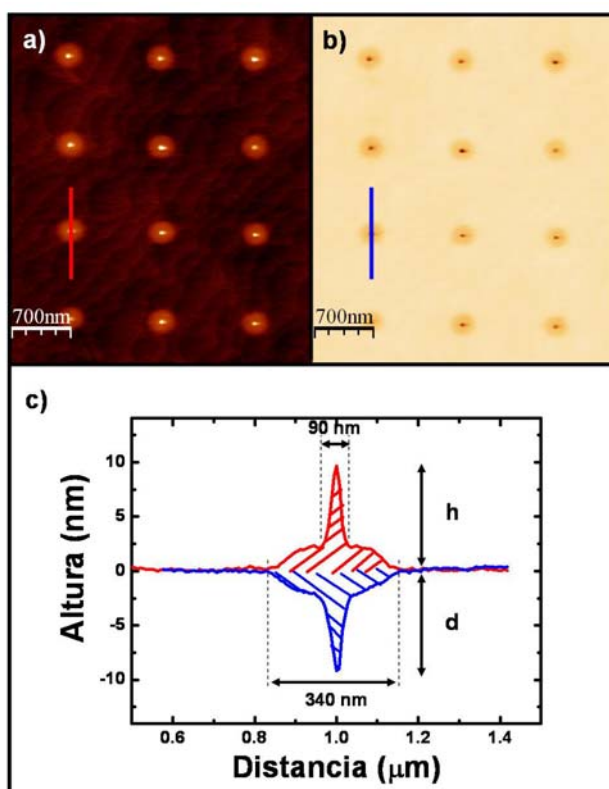


Fig. 3.29.- Imágenes AFM de una matriz de óxidos dobles (a) y los agujeros obtenidos después de realizar el ataque químico con HF (49%) durante 5 min (b). En (c) se presenta el perfil trazado sobre uno de los óxidos de la matriz y el agujero resultante después de realizar el ataque químico.

Además, mediante esta técnica de fabricación, idealmente también podría controlarse con una precisión nanométrica la posición de cada uno de los motivos. En la Fig. 3.30 se muestran distintas imágenes AFM correspondientes a distintos diseños para la distribución espacial de los óxidos. En estas imágenes puede observarse un desalineamiento de los óxidos fabricados en las distintas estructuras, lo cual es debido a efectos de deriva en los desplazamientos realizados por el elemento piezoeléctrico. En principio, estos inconvenientes no

deberían limitar en absoluto la potencialidad de la técnica en sí misma, ya que en la actualidad existen equipos comerciales provistos de sistemas de posicionamiento [59], los cuales permiten obtener un posicionamiento con un error inferior a un nanómetro. Mediante el uso de uno de estos sistemas podría, por lo tanto, controlarse la posición de formación de las estructuras de óxido fabricadas con una resolución nanométrica.

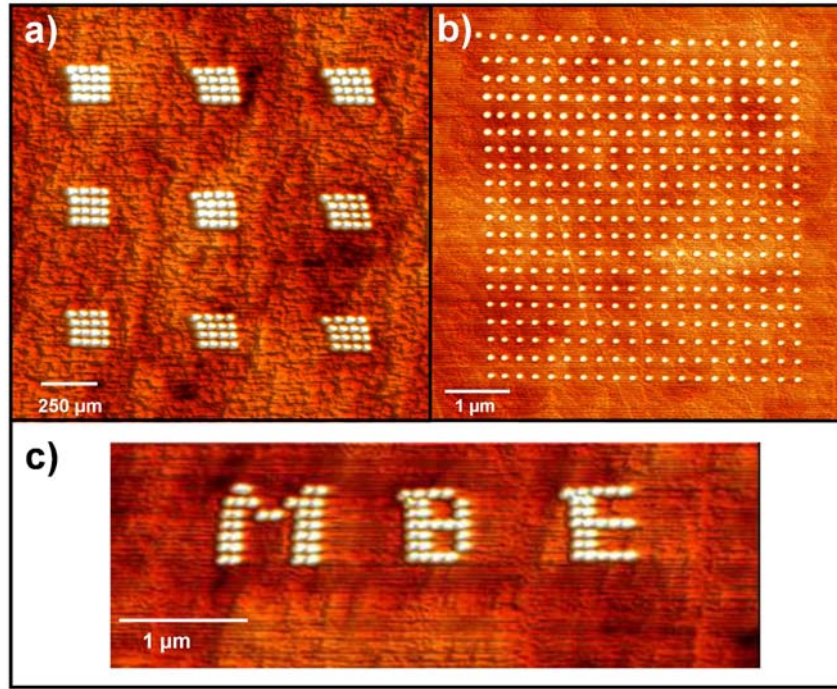


Fig. 3.30.- Imágenes AFM de puntos de óxido con control en el posicionamiento. Se muestran distintos diseños en los que se varían las posiciones de formación del óxido. Los óxidos muestran una altura y un diámetro de 4.9 ± 0.3 nm y 113 ± 12 nm respectivamente.

Del análisis del perfil del óxido y el agujero resultante después de realizar el ataque químico con HF, puede obtenerse la relación entre el volumen del óxido generado (compuesto fundamentalmente por las especies Ga_2O_3 y As_2O_3) y el volumen de material de GaAs consumido en el proceso de oxidación, correspondiéndose este último con el volumen del agujero obtenido. El volumen del óxido será proporcional a la altura total del óxido ($h+d$), mientras que el volumen del GaAs consumido será proporcional a la profundidad de dicho agujero (d). Por lo tanto, dado que la dimensiones laterales del óxido y el agujero son las mismas, la relación entre ambos volúmenes vendrá dada por la expresión 3.16.

$$\frac{V_{(\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3)}}{V_{\text{GaAs}}} = \frac{h+d}{d} = 2 \quad (3.16)$$

Los volúmenes por mol de los compuestos GaAs, Ga₂O₃ y As₂O₃ son 24.77 cm³/mol, 65.74 cm³/mol y 68.04 cm³/mol respectivamente. Así pues, Considerando una reacción ideal en el proceso de oxidación en la que 2 moles de GaAs reaccionan con los huecos del sustrato y los grupos OH⁻ para dar 1 mol de Ga₂O₃ y 1 mol de As₂O₃ (expresión 3.2a), idealmente tendríamos una relación $\frac{V_{(Ga_2O_3 + As_2O_3)}}{V_{2GaAs}} = 2.7$, que es mayor que lo obtenido experimentalmente según la expresión 3.16. Esto quiere decir que la composición final del óxido obtenido no presenta una cantidad equitativa de especies Ga₂O₃ y As₂O₃, lo cual podría explicarse si consideramos las reacciones que tienen lugar en las intercaras entre el óxido y el agua, y entre el óxido y el sustrato de GaAs, según las cuáles se favorece una disminución de la especie As₂O₃ en el volumen del óxido [30,31], como se comentó en el apartado 3.2.

Para nuestro caso concreto, despejando de la expresión 3.16, obtenemos una relación $\frac{V_{Ga_2O_3}}{V_{As_2O_3}} \cong 1.9$, lo cual concuerda con el resultado experimental obtenido por Y. Okada et al. [8] según el cual obtuvieron una relación $\frac{V_{Ga_2O_3}}{V_{As_2O_3}} \geq 1.5$ en la composición de óxidos fabricados mediante la técnica de oxidación local por AFM en sustratos de GaAs(001) [8].

3.6.- Conclusiones.

En este capítulo se ha procedido a optimizar un proceso de fabricación de sustratos grabados basado en la técnica de oxidación local por AFM sobre sustratos epitaxiales de GaAs(001), con el objetivo de obtener superficies grabadas preservando al mismo tiempo una morfología en la superficie plana (rugosidad del orden de la altura de la monocapa atómica) y libre de impurezas. Entre los resultados obtenidos cabe destacar:

- Se ha optimizado un proceso de ataque químico con HF(49%) durante 5 min para conseguir eliminar selectivamente el óxido de GaAs sobre superficies de GaAs(001). Mediante este ataque químico conseguimos igualmente eliminar los puntos de óxido fabricados mediante oxidación local por AFM, manteniendo una superficie plana a nivel de la monocapa atómica entre los motivos del grabado.
- El estudio experimental de la cinética de crecimiento del óxido fabricado en función de los distintos parámetros experimentales involucrados en el proceso de oxidación (voltaje aplicado entre punta y muestra, distancia punta-muestra, tiempo de oxidación y humedad relativa), ha hecho posible el control tanto la forma como el tamaño de las estructuras de óxido obtenidas, seleccionando adecuadamente las condiciones experimentales de oxidación.
- Se ha optimizado un proceso de fabricación de sustratos grabados con distribuciones de óxidos simples y óxidos dobles, consiguiéndose una mayor reproducibilidad en la forma y las dimensiones de los óxidos en las distribuciones de óxidos simples (dispersión en el valor medio para la altura y el diámetro en torno a un 6% y un 10% respectivamente) respecto de las distribuciones de óxidos dobles (dispersión en el valor medio para la altura y el diámetro en torno a un 30% y un 10% respectivamente).
- El tamaño y la forma de los agujeros obtenidos en los sustratos litografiados con matrices de puntos de óxido, es similar al tamaño y la forma de los óxidos fabricados. Este resultado hace posible controlar la forma y el tamaño de los agujeros resultantes sin más que variar la forma y el tamaño de los puntos de óxido inicialmente fabricados.
- Aunque mediante esta técnica puede obtenerse una gran precisión en el posicionamiento de las estructuras de óxido fabricadas con un error de nanómetros,

se ha observado una gran dependencia con el sistema experimental utilizado, y en concreto con la estabilidad en el comportamiento del elemento piezoeléctrico. No obstante, este problema puede ser resuelto fácilmente, ya que en la actualidad existen sistemas altamente sofisticados tecnológicamente, mediante los que se consigue un error inferior a un nanómetro en el posicionamiento.

3.7.- Bibliografía.

- 1 "Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope", D.M. Eigler,
and E.K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- 2 "Manipulation of the reconstruction of the Au(111) surface with the STM", Y.
Hasegawa, and P. Avouris *Science* **258**, 1763 (1992).
- 3 "High-Resolution Imaging of Antibodies by Tapping-Mode Atomic Force
Microscopy: Attractive and Repulsive Tip-Sample Interaction Regimes", A. San
Paulo, and R. García, *Biophysical Journal* **78**, 1599 (2000).
- 4 "Fabrication of nanostructures using atomic-force-microscope-based
lithography", L.L. Sohn, and R.L. Willet, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1552 (1995).
- 5 "Fabrication of Ti/TiO_x tunneling barriers by tapping mode atomic force
microscopy induced local oxidation", B. Irmer, M. Kehrle, H. Lorenz, and J.P.
Kotthaus, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1733 (1997).
- 6 "Nanofabrication of thin chromium film deposited on Si(100) surfaces by tip
induced anodization in atomic force microscopy", D. Wang, L. Tsau, K. L.
Wang, and P. Chow, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1295 (1995).
- 7 "Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-
induced formation of nanometer-size water bridges", R. García, M. Calleja, and
Heinrich Rohrer, *J. Appl. Phys.* **86**, 1898 (1999).
- 8 "Basic properties of GaAs oxide generated by scanning probe microscope tip-
induced nano-oxidation process", Y. Okada, Y. Luchi, M. Kawabe, and J.S.
Harris Jr., *J. Appl. Phys.* **88**, 1136 (2000).
- 9 "Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling
microscope operating in air", J. A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans,
M.T. Postek, and J. Bennett, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2001 (1990).
- 10 "Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope",
E.S. Snow, D. Park, and P.M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 269 (1996).
- 11 "Semiconductor quantum point contact fabricated by lithography with an atomic
force microscope", R. Held, T. Heinzel, P. Studerus, K. Ensslin, and M. Holland,
Appl. Phys. Lett. **71**, 2689 (1997).
- 12 "Nb/Nb Oxide-Based Planar-Type Metal/Insulator/Metal (MIM) Diodes
Fabricated by Atomic Force Microscope (AFM) Nano-Oxidation Process", J.
Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**,
L1120 (1997).
- 13 "Nano-oxidation of vanadium films using atomic force microscopy", P.O.
Vaccaro, S. Sakata, S. Yamaoka, I. Umezu, and A. Sugimura, *Journal of
Materials Science Letters* **17**, 1941 (1998).
- 14 "Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope", E.S. Snow,
and P. M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1932 (1994).
- 15 "Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics,
mechanism, and nanofabrication", P. Avouris, T. Hertel, and R. Martel, *Appl.
Phys. Lett.* **71**, 285 (1997).
- 16 "Nanoscale oxidation of GaAs-based semiconductors using atomic force
microscope", Y. Okada, S. Amano, M. Kawabe, B.N. Shimbo and J.S. Harris,
Jr., *J. Appl. Phys.* **83**, 1844 (1998).

- 17 "Localized electrochemical oxidation of p-GaAs(100) using atomic force microscopy with a carbon nanotube probe", W.P. Huang, H.H. Cheng, S.R. Jian, D.S. Chuu, J.Y. Hsieh, C.M. Lin, and M.S. Chiang, *Nanotechnology* **17**, 3838 (2006).
- 18 "Mechanisms of p-GaAs(100) surface by atomic force microscope nano-oxidation", S.R. Jian, T.H. Fang, and D.S. Chuu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 2424 (2005).
- 19 "Tesis doctoral: Factores que influyen en la nanolitografía de oxidación local: resolución, cinética comparativa y nanofabricación", M. Tello, Universidad Autónoma de Madrid (2004).
- 20 "Field-Induced Formation of Nanometer-Sized Water Bridges", S. Gómez-Moñivas, J.J. Sáenz, M. Calleja, and R. García, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 056101-1 (2003).
- 21 "Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope", H.C. Day, and D. R. Allee, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2691 (1993).
- 22 "Nanometer-structure writing on Si(100) surfaces using a non-contact-mode atomic force microscope", D. Wang, L. Tsau, and K.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1415 (1994).
- 23 "Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation", R. García, M. Calleja, and F. Pérez-Murano, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2295 (1998).
- 24 "Tesis doctoral: Estudio de la oxidación local de superficies de Silicio mediante microscopía de fuerzas y sus aplicaciones a la nanolitografía", M. Calleja, Universidad de Santiago de Compostela (2002).
- 25 "Si nanofabrication using AFM field enhanced oxidation and anisotropic wet chemical etching", K. Morimoto, K. Araki, K. Yamashita, K. Morita, and M. Niwa, *Appl. Surf. Sci.* **117**, 652 (1997).
- 26 "AFM induced formation of SiO₂ structures in the electrochemical nanocell", H. Bloëß, G. Staikov, and J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* **47**, 335 (2001).
- 27 "Predictive model for scanned probe oxidation kinetics", J. A. Dagata, F. Perez-Murano, G. Abadal, K. Morimoto, T. Inoue, J. Itoh, and H. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2710 (2000).
- 28 "Scanned Probe Oxidation on p-GaAs(100) Surface with an Atomic Force Microscopy", S.R. Jian, and J.Y. Juang, *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 249 (2008).
- 29 "The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction", H. Gerischer, and W. Mindt, *Electrochim. Acta* **13**, 1329 (1968).
- 30 "Liquid Phase Chemical-Enhanced Oxidation for GaAs Operated Near Room Temperature", H.H. Wang, C.J. Huang, Y.H. Wang, and M.P. Houn, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L67 (1998).
- 31 "GaAs Oxidation and the Ga-As-O Equilibrium Phase Diagram", C.D. Thurmond, G.P. Schwartz, G.W. Kammolt, and B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1366 (1980).
- 32 "Basic mechanisms of an atomic force microscope tip-induced nano-oxidation process of GaAs", Y. Okada, S. Amano, M. Kawabe, and J.S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 7998 (1998).
- 33 "Theory of the oxidation of metals", N. Cabrera, and N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **12**, 163 (1949).

- 34 "Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based
on field induced oxidation", D. Stiévenard, P. A. Fontaine, and E. Dubois, Appl.
Phys. Lett. **70**, 3272 (1997).
- 35 "Nanometer-scale field-induced oxidation of Si(111):H by a conducting-probe
scanning force microscope:Doping dependence and kinetics", T. Teuschler, K.
Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen, and L. Ley, Appl. Phys. Lett. **67**, 3144
(1995).
- 36 "Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes",
A.E. Gordon, R.T. Fayfield, D.D. Litfin, and T.K. Higman, J. Vac. Sci. Technol.
B **13**, 2805 (1995).
- 37 "Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy:
Size dependence on voltage and pulse duration", M. Calleja, and R. García,
Appl. Phys. Lett. **76**, 3427 (2000).
- 38 "Initial oxidation rate of metals and the logarithmic equation", H.H. Uhlig, Acta
Metall. **4**, 541 (1956).
- 39 "Understanding scanned probe oxidation of silicon", J. A. Dagata, T. Inoue, J.
Itoh, and H. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **73**, 271 (1998).
- 40 "Role of space charge in scanned probe oxidation", J. A. Dagata, T. Inoue, J.
Itoh, K. Matsumoto, and H. Yokoyama, J. Appl. Phys. **84**, 6891 (1998).
- 41 "Voltage modulation scanned probe oxidation", F. Pérez-Murano, K. Birkelund,
K. Morimoto, J.A. Dagata, Appl. Phys. Lett. **75**, 199 (1999).
- 42 "Integrated Rate Equations for Isotopic Exchange in Simple Reversible
Reactions", R.A. Alberty, and W.G. Miller, J. Chem. Phys. **26**, 1231 (1957).
- 43 "Current, charge, and capacitance during scanning probe oxidation of silicon. I.
Maximum charge density and lateral diffusion", J.A. Dagata, F. Pérez-Murano,
C. Martin, H. Kuramochi, and H. Yokoyama, J. Appl. Phys. **96**, 2386 (2004).
- 44 "Current, charge, and capacitance during scanning probe oxidation of silicon. II.
Electrostatic and meniscus forces acting on cantilever bending ", J.A. Dagata, F.
Pérez-Murano, C. Martin, H. Kuramochi, and H. Yokoyama, J. Appl. Phys. **96**,
2393 (2004).
- 45 "AFM-tip-induced and current-induced local oxidation of silicon and metals", P.
Avouris, R. Martel, T.Hertel, and R. Sandstrom, Appl. Phys. A **66**, S659 (1998).
- 46 "Modification and characterization of thin silicon gate oxides using conducting
atomic force microscopy", S. Kremmer, S. Peissl, C. Teichert, F. Kuchar, and H.
Hofer, Materials Science and Engineering B **B102**, 88 (2003).
- 47 "Characterization of scanning tunneling microscopy and atomic force
microscopy-based techniques for nanolithography on hydrogen-passivated
silicon", P.A. Fontaine, E. Dubois, and D. Stiévenard, J. Appl. Phys. **84**, 1776
(1998).
- 48 "Effect of humidity on nano-oxidation of p-Si(0 0 1) surface", H. Kuramochi, K.
Ando, and H. Yokoyama, Surface Science **542**, 56 (2003).
- 49 "The kinetics and mechanism of scanned probe oxidation of Si", E.S. Snow,
G.G. Jernigan, and P.M. Campbell, Appl. Phys. Lett. **76**, 1782 (2000).
- 50 "Nanometre-scale oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy:
reproducibility, kinetics and nanofabrication", M. Calleja, J. Anguita, R. García,
K. Birkelund, F. Pérez-Murano, and J.A. Dagata, Nanotechnology **10**, 34 (1999).
- 51 "Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact
atomic-force microscopy methods", M. Tello, and R. García, Appl. Phys. Lett.
79, 424 (2001).

- 52 "Tip-induced anodization of titanium surfaces by scanning tunneling
microscopy: A humidity effect on nanolithography", H. Sugimura, T. Uchida, N.
Kitamura, and H. Masuhara, Appl. Phys. Lett. **63**, 1288 (1993).
- 53 "Nano-oxidation of H-terminated p-Si(100): Influence of the humidity on
growth and surface properties of oxide islands", H. Jungblut, D. Wille, and H. J.
Lewerenz, appl. Phys. Lett. **78**, 168 (2001).
- 54 "Image charge method for electrostatic calculations in field-emission diodes", G.
Mesa, E. Dobado-Fuentes, and J. J. Saénz, J. Appl. Phys. **79**, 39 (1996).
- 55 "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for
nanotechnology", I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, and J.
Colchero, Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).
- 56 "Effects of Water Vapor and Oxygen Excitation on Oxidation of GaAs, GaP and
InSb Surfaces Studied by X-Ray Photoemission Spectroscopy", H. Iwasaki, Y.
Mikozawa, R. Nishitani, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **18**, 1525 (1979).
- 57 "Reaction of hydrofluoric acid and water with the GaAs(100) surface", D. Gräf,
M. Grundner, D. Lüdecke, and R. Schulz, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1955
(1990).
- 58 "Chemical Etching Characteristics of GaAs(100) Surfaces in Aqueous HF
Solutions", S. Adachi, and D. Kikuchi, J. Electrochem. Soc. **147**, 4618 (2000).
- 59 "<http://www.nanotec.es/products/piezojena.php>;
[http://www.veeco.com/accessories/Other_Accessories/MultiMode_Closed-
Loop_Scanner/index.aspx?prodGroup=69](http://www.veeco.com/accessories/Other_Accessories/MultiMode_Closed-Loop_Scanner/index.aspx?prodGroup=69)"

Capítulo 4: Crecimiento selectivo de InAs sobre substratos grabados de GaAs(001).

En este capítulo, en primer lugar se realizará una breve exposición de los aspectos más relevantes a tener en cuenta para entender los procesos de migración y nucleación de los átomos del material depositado sobre superficies grabadas, pasando posteriormente a la exposición de los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de un proceso de crecimiento epitaxial de InAs sobre substratos de GaAs(001) plenamente compatible con substratos grabados. Para ello, en primer lugar se expondrán los resultados obtenidos en los procesos de optimización de la desorción del óxido de GaAs mediante H, optimización en la preparación de la intercara substrato-epitaxia y estudio de la cinética de incorporación/desorción del InAs sobre superficies de GaAs(001), en substratos planos (sin grabado). A continuación, éstos se validarán (los resultados obtenidos sobre substratos planos) sobre substratos grabados mediante la técnica de oxidación por AFM. Finalmente, con el objetivo de validar todo el proceso de fabricación presentado para la obtención de puntos cuánticos con control en su lugar de formación y alta eficiencia de emisión óptica, se presentarán los resultados obtenidos en la caracterización óptica mediante micro-fotoluminiscencia de un punto cuántico aislado obtenido mediante el proceso de fabricación presentado en esta tesis.

4.1.- Introducción.

Como ya se comentó en el capítulo 1, los puntos cuánticos resultan de gran interés para el desarrollo y el diseño de nuevos dispositivos opto-electrónicos debido a sus reducidas dimensiones, lo que les confiere extraordinarias propiedades respecto a las del material volumen en términos de confinamiento cuántico. En este sentido, se han realizado numerosos trabajos en los que se propone a este tipo de estructuras para el desarrollo de dispositivos tales como transistores de un solo electrón [1,2] o emisores de fotones individuales [3,4], en los que se

aprovechan las propiedades cuánticas ofrecidas por un punto cuántico aislado. Estas aproximaciones se han llevado a cabo utilizando diferentes sistemas de materiales con diferentes parámetros de red, tales como $\text{In}(\text{Ga})\text{As}/\text{GaAs}(001)$ [5-7] , $\text{In}(\text{Ga})\text{P}/\text{GaAs}(001)$ [8] o $\text{Ge}/\text{Si}(001)$ [9,10]. En la mayoría de las aproximaciones abordadas se han utilizado puntos cuánticos auto-ensamblados, cuya formación tiene lugar de manera espontánea cuando sobre un material de un parámetro de red dado se deposita otro material con un parámetro de red diferente (desajuste entre los parámetros de red $> 2\%$). Los puntos cuánticos auto-ensamblados muestran un carácter aleatorio en el proceso de formación en cuanto a posicionamiento se refiere cuando éste tiene lugar sobre superficies planas, sin grabado, lo cual limita considerablemente sus posibles aplicaciones, por lo que sería deseable conseguir un control en el lugar de formación de dichos puntos cuánticos sobre la superficie. En este sentido, en los últimos años se han propuesto y llevado a cabo numerosas aproximaciones para lograr un control en el orden y el lugar de formación de puntos cuánticos, las cuales pueden dividirse en dos grupos básicamente.

En un primer grupo, estarían englobadas aquéllas en las que se aprovechan las propiedades de las superficies para conseguir distribuciones de puntos cuánticos con orden lateral y vertical: i) superficies de alto-índice o vecinales [11,12]; ii) superficies en las que se inducen campos de tensiones con anisotropía mediante la introducción de dislocaciones [13,14], mediante la presencia de otras capas de puntos cuánticos subyacentes [15-17], o mediante la fabricación de superredes tensadas de periodo corto con modulación de composición para obtener campos de tensiones anisótropos en la superficie [18-20]. No obstante, estas estrategias por lo general, aunque por lo general permiten conseguir un cierto grado de ordenamiento, no permiten controlar el lugar de formación, ni permiten seleccionar a priori la distancia entre puntos cuánticos (densidad).

En un segundo grupo, tendríamos aquellas estrategias basadas en el crecimiento sobre superficies grabadas. Entre ellas pueden distinguirse a su vez dos subgrupos: i) crecimiento epitaxial selectivo en el que se utilizan máscaras fabricadas sobre la superficie del sustrato [21-24]; ii) crecimiento epitaxial sobre superficies grabadas mediante diversas técnicas de litografía [25-33].

En este trabajo de tesis se ha desarrollado una aproximación para obtener puntos cuánticos de InAs con control en su lugares de formación sobre sustratos grabados de GaAs(001). Como se detallará a lo largo de este capítulo, todos los procesos involucrados en

esta aproximación deben ser plenamente compatibles con el uso de sustratos grabados, los cuales imponen ciertas restricciones:

- Limitación en la temperatura del sustrato: dado que la migración de los átomos sobre la superficie de compuestos semiconductores III-V comienza a ser apreciable para temperaturas superiores a los 500 °C, la temperatura del sustrato máxima de trabajo no deberá superar este valor, para evitar la posible evolución de la morfología de la superficie que degrade o haga desaparecer los motivos del grabado, los cuales impondrán aquellos lugares de formación de los puntos cuánticos después de llevar a cabo el crecimiento epitaxial [30].
- Limitación en el espesor de la capa espaciadora de GaAs: debido a la presencia de centros de recombinación no radiativa en la intercara con el sustrato, para obtener puntos cuánticos con altas eficiencias de emisión óptica, inicialmente fue necesario desarrollar un proceso de preparación de la superficie, el cual incluye el crecimiento de una capa espaciadora de GaAs para alejar dichos puntos cuánticos tanto como sea posible de la intercara. Los motivos del grabado pueden ser sitios de nucleación preferente también para la nucleación de GaAs durante el crecimiento de esta capa espaciadora. Por esta razón, dependiendo de la cinética de crecimiento en el interior del motivo durante el crecimiento de esta capa espaciadora, el frente de crecimiento puede evolucionar hacia una superficie plana, degradando seriamente el grabado del sustrato. Así, el espesor de esta capa estará limitado y su valor máximo dependerá del modo y condiciones de crecimiento empleados en cada caso. Al igual que en el punto anterior, este proceso deberá preservar los motivos del grabado sobre la superficie.

4.1.1.- Crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados.

La movilidad de los átomos de Ga sobre la superficie de un sustrato de GaAs(001) durante el crecimiento epitaxial, así como los procesos de difusión que tienen lugar sobre dicha superficie a las temperaturas de sustrato de trabajo habituales cuando se utilizan sustratos grabados (entre 450 °C y 500 °C) [34], pueden hacer evolucionar la forma y el tamaño de los motivos del grabado definido sobre la superficie de los sustratos, pudiendo alterar de esta manera el posterior proceso de nucleación de InAs en el interior de éstos. En este sentido, en la literatura pueden encontrarse numerosos trabajos basados en distintos sistemas materiales en los que se trata de explicar los resultados experimentales obtenidos relativos a la nucleación

preferente en lugares predefinidos mediante el uso de sustratos grabados, así como la evolución de superficies grabadas cuando éstas son sometidas a las condiciones de trabajo. No obstante, a pesar de los esfuerzos realizados, existe mucha controversia en cuanto a la explicación de estos procesos. Por ello, para un mejor entendimiento cualitativo de estos aspectos, en este apartado se realizará una breve descripción de los aspectos más relevantes a tener en cuenta.

4.1.1.1.- Efectos del potencial químico superficial.

La morfología de superficies grabadas, bajo determinadas condiciones experimentales, puede evolucionar mediante un proceso de migración de átomos sobre la superficie controlado por el potencial químico superficial. Dicho proceso de migración superficial de los átomos tendrá lugar desde aquellas zonas sobre la superficie donde el potencial químico sea mayor a aquellas zonas donde éste sea menor [35]. Ya en el año 1957, Mullins et al. asumen una dependencia lineal del potencial químico superficial con la curvatura de la superficie según la expresión 4.1 [36].

$$\mu = \mu_0 + \Omega\gamma\kappa(x, y) \quad (4.1)$$

$$\Delta\mu = \Omega\gamma\kappa(x, y) \quad (4.2)$$

donde μ_0 es el potencial químico para una superficie plana, Ω es el volumen atómico, γ es la energía libre superficial por unidad de área, y $\kappa(x, y)$ es la curvatura de la superficie. Así pues, las zonas de una superficie situadas en una región convexa ($\kappa(x, y) > 0$) tendrán un mayor potencial químico que aquellas situadas en una región cóncava ($\kappa(x, y) < 0$), respecto a una superficie plana. De esta manera, el gradiente de potencial químico de un punto respecto a la superficie plana estará relacionado directamente con el gradiente de la curvatura de la superficie según la expresión 4.2, produciéndose una difusión superficial de átomos desde las regiones convexas (“colinas”) hacia las regiones cóncavas (“valles”) definidas sobre la superficie con una velocidad media dada por la relación de Nernst-Einstein (expresión 4.3) [36].

$$V = -\frac{D_s}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial s} = -\frac{D_s \gamma \Omega}{K_B T} \frac{\partial \kappa}{\partial s} \quad (4.3)$$

donde D_s es el coeficiente de difusión superficial, s es la longitud del arco a lo largo del perfil de la superficie, K_B la constante de Boltzman, y T la temperatura.

Según este modelo, en principio, podrían explicarse los resultados experimentales obtenidos sobre migración preferente de los átomos de Ga sobre superficies grabadas de GaAs(001) hacia aquellas zonas con valores $\kappa(x, y) < 0$ (agujeros) cuando sobre ésta se crece una capa de GaAs [37] o al realizar un recocido a diferentes temperaturas [34], así como los resultados experimentales en los que se demuestra la migración preferente de los átomos de In al realizar el crecimiento de InAs sobre superficies grabadas de GaAs(001) hacia aquellas zonas con $\kappa(x, y) < 0$ [31,32]. Estos efectos también han sido observados en sistemas Ge/Si(001) e incluso en sistemas $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ [38], pudiéndose explicar todas ellas en base al mismo tipo de consideraciones geométricas de la superficie. Sin embargo, en la literatura también se presentan resultados experimentales en los que se obtiene formación preferente de puntos cuánticos en regiones convexas: QD de Ge sobre superficies grabadas de Si [25,35,39,40], así como puntos cuánticos de InAs sobre superficies grabadas de GaAs [41]. En este sentido, según el modelo que se acaba de presentar donde el potencial químico superficial presenta una dependencia lineal con la curvatura de la superficie, las zonas con $\kappa(x, y) > 0$ (convexas) deberían presentar un mayor potencial químico, siendo por lo tanto poco estables para que la nucleación de puntos cuánticos tenga lugar en ellas, que es justamente lo observado en estos experimentos. Esto podría entenderse considerando que para el caso concreto del sistema Ge/Si, y el grabado de dimensiones micrométricas presentado en este trabajo, el Ge crece inicialmente de manera bidimensional sobre el sustrato grabado con una tensión debida al desajuste del parámetro de red entre ambos materiales ($\sim 4\%$), teniendo lugar de este modo la formación de una capa mojanete o “*wetting layer*”, la cual se encuentra tensionada debido a dicho desajuste en los parámetros de red entre ésta y el sustrato. Yang et al. [35] proponen introducir un término adicional en la expresión que define el potencial químico sobre la superficie, que tendrá en cuenta la deformación introducida a consecuencia de la formación de esta capa mojanete (expresión 4.4).

$$\mu = \mu_0 + \Omega\gamma\kappa(x, y) + \Omega E_s \quad (4.4)$$

Como puede observarse, en esta expresión se ha añadido un tercer término (E_s), dado por la expresión 4.5, que suma la contribución de la tensión introducida, considerando que la capa mojanete es una película que se ajusta perfectamente a la superficie curva impuesta por el grabado [35].

$$E_s = -\frac{C}{2} \left(\frac{\kappa}{|\kappa|} [\kappa(z_s - z_0)]^2 - \varepsilon_m^2 \right) \quad (4.5)$$

donde C es una constante elástica, κ es la curvatura en el punto considerado, z_s es la posición de la parte superior de la película, z_0 es la posición del plano neutral de la película deformada, y ε_m es el desajuste entre los parámetros de red de la película y el substrato.

Por lo tanto, los procesos de nucleación sobre una superficie grabada según este modelo, estarían determinados en última instancia por la competición entre los términos relativos a la curvatura superficial y la tensión introducida por una posible capa con distinto parámetro de red que el substrato. De este modo, teniendo en cuenta la diferencia de parámetros de red de los materiales implicados, el espesor de la película tensionada, y la curvatura de la superficie, es posible obtener un mapa del potencial químico de la superficie grabada, siendo los mínimos de este mapa aquellos lugares de nucleación preferente para los átomos posteriormente depositados [35]. Por lo tanto, controlando adecuadamente estos parámetros podría controlarse el lugar de nucleación de los puntos cuánticos sobre substratos grabados. En la Fig. 4.1(a) se muestra una línea de puntos cuánticos de Ge, obtenida después de crecer 60 ML de Ge sobre un substrato de Si(001) grabado (imagen obtenida y modificada de la referencia [35]). En la parte derecha (Fig. 4.1(b)) de esta figura, se muestra el perfil de potencial químico superficial (línea continua) obtenido al introducir en el modelo (expresión 4.4) los parámetros geométricos del perfil AFM trazado transversalmente sobre la línea de puntos cuánticos obtenida (línea discontinua).

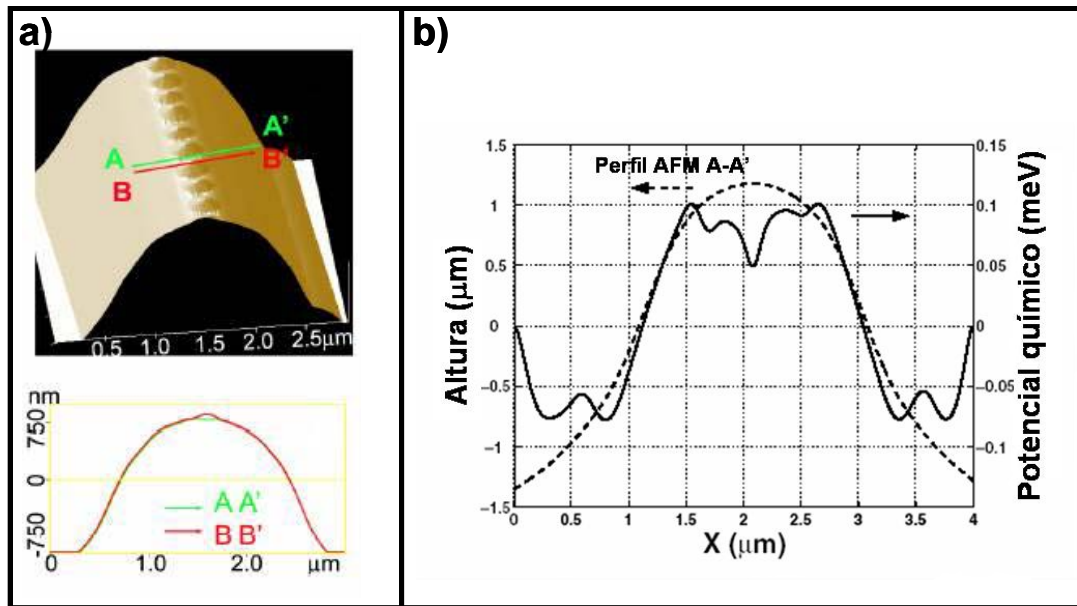


Fig. 4.1.- Imagen AFM de la estructura obtenida después de depositar 60 ML de Ge sobre un sustrato grabado de Si(001) (a). En (b) se muestra el cálculo del potencial químico superficial (línea continua) a lo largo del perfil A-A' trazado sobre la imagen de AFM (línea discontinua) [35].

Como puede observarse en el perfil del potencial químico, éste presenta un mínimo en la parte convexa de la estructura, lo que concuerda perfectamente con los resultados experimentales en los que se obtiene la nucleación de puntos cuánticos justamente en esta zona. Asimismo, los autores también observaron la formación de grandes núcleos de Ge en los bordes de la estructura (no mostrado en la Fig. 4.1(a)), que concuerda con la aparición de unos mínimos absolutos en el perfil del potencial químico (Fig. 4.1(b)).

A. Karmous et al. [42] encontraron en sus resultados experimentales una dependencia del proceso de nucleación de puntos cuánticos de Ge sobre sustratos grabados de Si(001) con la energía térmica suministrada al sustrato. En concreto, observaron que existía una temperatura de sustrato crítica a partir de la cual se pasaba de tener nucleación en el interior de los motivos del grabado (regiones cóncavas) a tener nucleación en los bordes de éstos (regiones convexas). Los autores interpretan estos resultados en base a la densidad de escalones atómicos presentes en las distintas zonas de la muestra, considerando que dicha densidad de escalones atómicos en el interior de los motivos es mucho mayor que en la superficie plana entre los motivos, de modo que la energía de activación para que el proceso de difusión atómica desde el interior del motivo hacia exterior tenga lugar es mayor que para el proceso inverso. De modo análogo, en la literatura pueden encontrarse numerosos trabajos en los que la nucleación selectiva de puntos cuánticos en determinadas zonas del grabado se justifica aludiendo a la presencia de una mayor densidad de escalones atómicos en dichas zonas [43-45].

4.1.1.2.- Efectos debidos al crecimiento de una capa homoepitaxial/heteroepitaxial sobre sustratos grabados con motivos de dimensiones sub-micrométricas.

Como se ha comentado en el apartado anterior, el crecimiento de una capa de material tensionado respecto al material del sustrato (heteroepitaxia) puede invertir los procesos de nucleación de los puntos cuánticos, debido a un cambio en los perfiles del potencial químico obtenido. En el caso descrito anteriormente, esta capa era atribuida a la formación de una “capa mojante” introducida al depositar Ge sobre sustratos de Si entre los que existe un desacople del parámetro de red en torno al 4%, en una fase previa a la formación de los puntos cuánticos. En este sentido, además de los resultados presentados por B. Yang et al. [35], existen otros estudios experimentales y teóricos en los que se demuestra que al aumentar el desajuste entre los parámetros de red entre la capa heteroepitaxial y el sustrato, o al aumentar el espesor de la capa tensionada, es posible invertir los procesos de nucleación de los puntos cuánticos de las zonas cóncavas a las zonas convexas del grabado. Esto es, cuanto mayor sea el desajuste en los parámetros de red entre el material crecido y el sustrato, o mayor sea el espesor de la capa crecida, mayor será la contribución del término correspondiente a la tensión introducida en la expresión para el potencial químico superficial. Estos efectos han sido observados tanto para sistemas Ge/Si donde se ha introducido una capa de SiGe con un bajo contenido de Ge sobre un sustrato de Si(001) grabado [45], como para sistemas InAs/GaAs en el que se introduce una capa de InGaAs sobre un sustrato grabado de GaAs(001) antes de crecer el InAs [41].

Por otra parte, cuando se procede al crecimiento de una capa homoepitaxial, esto es, con el mismo parámetro de red que el sustrato grabado, se observa una evolución de la curvatura de la superficie y una disminución de la rugosidad superficial, disminuyendo así la energía de activación para que los procesos de difusión superficial de los átomos tengan lugar. De este modo, al variar la curvatura superficial, obtendríamos una variación del perfil de potencial químico sobre la superficie grabada.

En este sentido, se ha demostrado que cuando se realiza el crecimiento de puntos cuánticos de Ge directamente sobre sustratos grabados de Si(001) con motivos de dimensiones sub-micrométricas, se obtiene nucleación de puntos cuánticos de Ge en las zonas convexas del grabado [35,39,40], mientras que en el caso de proceder con el crecimiento de una capa de Si antes de realizar el crecimiento de los puntos cuánticos, el proceso de nucleación de éstos se invierte totalmente, obteniendo para este caso nucleación de puntos cuánticos en las zonas cóncavas [45]. De este modo, el crecimiento de una capa de Si permitiría la difusión de los

átomos de las zonas convexas a las zonas cóncavas del grabado, mientras que para el caso de no crecer una capa de Si, la nucleación de los puntos cuánticos en las zonas convexas es atribuido a la presencia de una mayor densidad de escalones atómicos en estas zonas.

4.1.1.3.- Efectos debidos a la orientación cristalina.

Otro de los factores que afecta de manera determinante a los procesos de nucleación es la orientación cristalina de los planos definidos en el grabado del sustrato, dado que cada uno de ellos puede presentar una reactividad diferente para el material depositado. En este apartado nos centraremos en analizar los estudios realizados acerca de la cinética de los átomos de Ga e In sobre sustratos de GaAs(001), ya que los resultados que presentaremos a lo largo de este capítulo están centrados en estos materiales.

Es bien sabido que el proceso de difusión superficial de átomos de Ga sobre superficies de GaAs(001) estabilizadas en As tiene un carácter anisótropo, siendo la longitud de difusión de dichos átomos de Ga mayor a lo largo de la dirección cristalográfica $[\bar{1}\bar{1}0]$ respecto a la dirección $[110]$ [46,47]. Por otra parte, la morfología de las superficies de GaAs(001) crecidas por MBE, muestra terrazas alargadas en la dirección cristalográfica $[\bar{1}\bar{1}0]$ de una altura del orden de una capa monoatómica. Esto es atribuido a una contribución conjunta entre la mayor difusión de los átomos de Ga a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$, y la presencia de escalones más reactivos paralelos a la dirección $[110]$, los cuáles actúan como centros de nucleación preferente para los átomos de Ga en el proceso de crecimiento [48]. En general, la cinética de incorporación de los átomos de Ga en la red cristalina del GaAs depende fuertemente de la orientación cristalina del sustrato utilizado. Se han realizado numerosos estudios para entender el proceso de crecimiento sobre sustratos de GaAs(001) en los que se definen previamente distintos tipos de facetas mediante procesos de litografía basados en el ataque químico selectivo del GaAs en unas direcciones cristalográficas respecto a otras [49-52]. En estos trabajos, además de la superficie (001), se distinguen básicamente dos tipos de superficies: i) superficies (001) desorientadas hacia la dirección $[110]$ que presentan escalones paralelos a la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ con una terminación en átomos de Ga (planos tipo A); ii) superficies (001) desorientadas hacia la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ que presentan escalones paralelos a la dirección $[110]$ con una terminación en átomos de As (planos tipo B). A su vez los escalones atómicos definidos en cada una de estos planos reciben el nombre de escalones tipo A y tipo B. Los resultados experimentales obtenidos demuestran que la cinética de incorporación de los átomos de Ga en la red cristalina en facetas

o escalones atómicos tipo A o tipo B depende fuertemente de las condiciones de crecimiento utilizadas, y en concreto de la temperatura del sustrato [49], la presión de arsénico [49-52] y el tipo de molécula de As utilizada en el crecimiento (As_2 o As_4) [53]. En última instancia, la incorporación de los átomos de Ga en uno u otro tipo de faceta vendrá determinada por el tiempo de vida de estos átomos en cada una de ellas antes de ser incorporados en la red cristalina, esto es, cuanto mayor sea este tiempo de vida de un átomo en una faceta dada, mayor será la probabilidad de migración de este átomo hacia otro plano contiguo. Basándose en este tipo de consideraciones, X.Q. Shen et al. [50] realizaron estudios experimentales sobre sustratos de GaAs(001) en los que se definieron previamente mediante litografía facetas con distintas orientaciones cristalinas: (111)-A y (111)-B. Los resultados obtenidos muestran una gran selectividad en el proceso de nucleación en facetas tipo (111)-B respecto a las demás, siendo ésta mayor cuanto mayor es la presión de As_4 . En concreto, para presiones altas de As_4 (1×10^{-5} Torr) se encontró un balance de flujos positivo de átomos de las facetas (111)-A a las (001) y de las facetas (001) a las (111)-B. Por otra parte, a bajas presiones de As_4 (2×10^{-6} Torr), se encuentra una cinética totalmente opuesta, esto es, un balance de flujos positivo de los átomos de Ga de las facetas (111)-B a las (001) y de las facetas (001) a las (111)-A. T. Shitara et al. calcularon a partir de sus resultados experimentales las energías de activación para el proceso de incorporación de los átomos de Ga, para unas condiciones de crecimiento dadas, en superficies desorientadas 1º hacia la dirección $[110]$ (facetas tipo A; terminada en Ga), 3º hacia la dirección $[010]$ y 2º hacia la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ (facetas tipo B; terminada en As) respecto a la superficie (001), obteniendo unos valores de 4.2, 2.1 y 1.4 eV respectivamente [54]. Este proceso de incorporación preferente de los átomos de Ga en facetas tipo B puede entenderse teniendo en cuenta la reactividad de los escalones atómicos definidos en facetas tipo A y tipo B para los átomos de Ga. En la Fig. 4.2 se representa esquemáticamente un escalón tipo A y un escalón tipo B en una superficie de GaAs(001)-(2x4) estabilizada en As (figura extraída y modificada de Ref. [55]). Como puede observarse en esta figura, un escalón tipo A presenta átomos de Ga con un enlace libre, mientras que un escalón tipo B presenta átomos de As con enlaces libres, por lo que estos últimos serán más reactivos para los átomos de Ga que migren sobre la superficie del material.

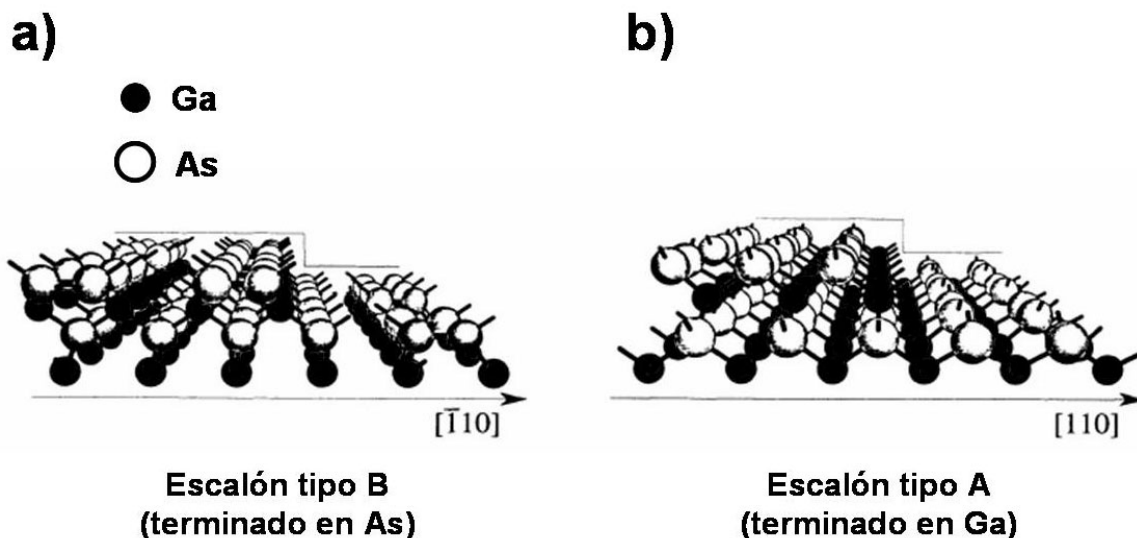


Fig. 4.2.- Representación esquemática de un escalón tipo B y tipo A definidos sobre una superficie de GaAs(001)-2x4. (Extraída y modificada de Ref. [55]).

En la literatura también pueden encontrarse estudios realizados acerca de los procesos de nucleación de InAs sobre sustratos litografiados de GaAs(001) [56-58]. En concreto, Mui et al. [56] encontraron un comportamiento similar en el proceso de nucleación de los átomos de In sobre superficies litografiadas que el encontrado para los átomos de Ga, esto es, un balance de flujos positivo de los átomos de In de los planos (001) a las facetas tipo B. En sus resultados observan que debido a la mayor acumulación de InAs en las facetas tipo B, en estas zonas se llega antes al espesor crítico necesario para la formación de puntos cuánticos que en el plano (001), mientras que para las zonas de coexistencia entre las facetas tipo A y el plano (001), se llegaba antes al espesor crítico en el plano (001). En línea con estos resultados, S. Kohmoto et al. también observaron la misma selectividad en el proceso de nucleación en agujeros alargados en las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$ fabricados por litografía de haz de electrones, esto es, observan nucleación únicamente en las facetas definidas en el interior de los agujeros cuya traza en el plano (001) es paralela a la dirección $[110]$ (facetas tipo B) [57].

4.2.- Resultados experimentales sobre sustratos sin grabado.

Como paso previo al crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados, se procedió a realizar los siguientes procesos sobre sustratos de GaAs(001) planos: i) estudio experimental del proceso de desorción del óxido de GaAs de la superficie; ii) optimización de la calidad de la

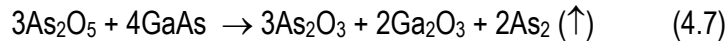
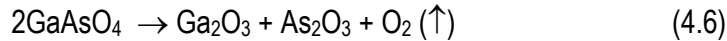
superficie del sustrato; iii) estudio experimental de la cinética de incorporación/desorción del InAs sobre la superficie.

4.2.1.- Desorción del óxido en superficies de GaAs(001).

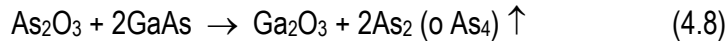
El óxido nativo presente en las superficies de sustratos de GaAs(001), está formado por las especies As, As₂O₃, Ga₂O, y Ga₂O₃ en las regiones próximas a la intercara con el sustrato, mientras que en las regiones próximas a la superficie encontramos fundamentalmente las especies As₂O₅ y GaAsO₄ [59,60]. Pevio al proceso de crecimiento epitaxial es imprescindible eliminar esta capa de óxido. Con este objetivo, en la actualidad se utilizan básicamente tres métodos para eliminar este óxido en el interior de la cámara de crecimiento del sistema MBE: i) desorción térmica del óxido de Ga ($T_s \sim 600$ °C); ii) desorción del óxido de Ga mediante la exposición de la superficie a un flujo de Ga; iii) desorción del óxido de Ga mediante la exposición de la superficie a un flujo de H atómico. Para su aplicación sobre sustratos grabados, deberemos tener en cuenta que una elevada temperatura de sustrato ($T_s > 500$ °C), durante el proceso de desorción del óxido, podría hacer evolucionar el grabado definido sobre la superficie. De este modo, buscaremos aquel método para la desorción del óxido que más se ajuste a las condiciones impuestas por la temperatura máxima de sustrato, manteniendo al mismo tiempo una superficie lo más plana posible, para facilitar la migración preferente de los átomos de In sobre la superficie hacia el interior de los motivos del grabado, en la fase en la que se deposita el InAs. Por todo ello, para estudiar la viabilidad de cada uno de estos métodos en su aplicación sobre sustratos grabados, a continuación se procede a analizar cada uno de ellos detalladamente.

4.2.1.1.- Desorción térmica del óxido ($T_s \sim 600$ °C).

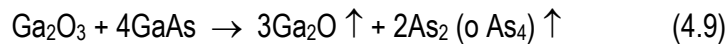
Este método es el usado convencionalmente para realizar la desorción del óxido de la superficie. Para ello, se procede a aumentar la temperatura del sustrato paulatinamente hasta llegar a un valor aproximado $T_s = 600$ °C a la vez que se suministra un flujo de As₄ [61-63]. En primer lugar, para temperaturas inferiores a los 300 °C tiene lugar la desorción de la especie Ga₂O, mientras que las especies GaAsO₄ y As₂O₅ se descomponen según las expresiones 4.6 y 4.7, resultando de este modo fundamentalmente especies de los tipos As₂O₃ y Ga₂O₃. En la expresión 4.7 observamos que la reducción de la especie As₂O₅ tiene lugar mediante la reacción de ésta con el GaAs del sustrato.



A continuación, una vez alcanzada una temperatura $T_s = 320^\circ\text{C}$, las especies As_2O_3 reaccionan con el GaAs del sustrato, generando el óxido estable Ga_2O_3 y las moléculas As_2 y/o As_4 que se volatilizan a esta temperatura de trabajo, según la reacción dada por la expresión 4.8.



Finalmente, para temperaturas en el rango $T_s = 500 - 600^\circ\text{C}$, tiene lugar la reacción de la especie Ga_2O_3 con el GaAs del sustrato según la expresión 4.9, generando en este caso la especie Ga_2O , así como moléculas As_2 y/o As_4 , todas ellas volátiles a estas temperaturas de trabajo.



Según los estudios realizados sobre la evolución morfológica de la superficie, durante esta última fase, para temperaturas de sustrato comprendidas entre 400°C y 600°C , tiene lugar la formación de pequeños agujeros de hasta 6 nm de profundidad [64]. La aparición de estos agujeros sobre la superficie puede entenderse teniendo en cuenta que mediante las reacciones dadas en las expresiones 4.7, 4.8 y 4.9 se obtiene la descomposición del óxido de Ga en especies volátiles, a costa de consumir GaAs del material del sustrato, lo cual dará lugar por consiguiente a un aumento en la rugosidad de la superficie [59,61].

Por lo tanto, este método resulta inapropiado para su aplicación sobre sustratos grabados debido a dos grandes inconvenientes: i) el uso de temperaturas muy elevadas ($T_s \sim 600^\circ\text{C}$) que degradarían completamente nuestro grabado; ii) aparición de una alta densidad de agujeros de tamaño comparable a los fabricados en el grabado de AFM por oxidación local, los cuales competirían como sitios de nucleación preferentes durante el crecimiento del InAs.

4.2.1.2.- Desorción del óxido mediante la exposición de la superficie a un flujo de Ga ($T_s < 500^\circ\text{C}$).

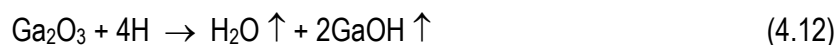
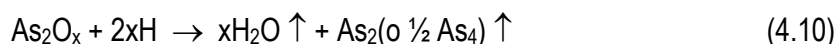
Teniendo en cuenta que el proceso de desorción del óxido consiste básicamente en la reducción de las especies As_2O_5 , As_2O_3 y Ga_2O_3 a través de la reacción de éstas con el GaAs

del sustrato [61], Asaoka et al. propusieron suministrar un flujo de Ga para inducir dicha reducción de las especies mencionadas a una temperatura $T_S=440\text{ }^\circ\text{C}$ [63], que es lo suficientemente alta para que tanto el óxido generado (Ga_2O) como las especies de As puedan volatilizarse, y lo suficientemente baja para que no tenga lugar una evolución considerable del grabado.

Aunque los resultados experimentales obtenidos sobre la morfología de la superficie son extraordinariamente mejores que los obtenidos mediante el método convencional (tratamiento térmico) [65], aún no se han logrado superficies totalmente libres de agujeros. Además, las condiciones de crecimiento son muy críticas respecto a la velocidad de incorporación del Ga que debe ser usada, siendo necesario un calibrado previo de ésta, ya que una velocidad no adecuada haría evolucionar considerablemente la superficie, haciéndola más rugosa.

4.2.1.3.- Desorción del óxido mediante la exposición de la superficie a un flujo de H ($T_S<500\text{ }^\circ\text{C}$).

Otra manera de eliminar el óxido de la superficie a baja temperatura, consiste en aplicar un flujo de H [66-68] sobre la superficie oxidada. El H reacciona de distinta manera con los óxidos de As que con los óxidos de Ga. En concreto, los óxidos de As (As_2O_x) son completamente eliminados incluso a temperatura ambiente al reaccionar con el H según la expresión 4.10, mientras que para la reducción de la especie Ga_2O_3 en las especies Ga_2O y GaOH según la expresiones 4.11 y 4.12, ambas volátiles a partir de los $200\text{ }^\circ\text{C}$, se necesita incrementar la temperatura hasta aproximadamente los $150\text{ }^\circ\text{C}$.



Cabe destacar que en este proceso de desorción del óxido, se evitaría la reacción entre las especies de óxido de As y Ga, con el GaAs del sustrato, evitándose de esta manera una posible evolución de la superficie. Por otra parte, el tratamiento con H de las superficies de semiconductores III-V, y en concreto, de GaAs(001), ha demostrado ser muy eficiente en la eliminación de impurezas de C a baja temperatura que pudieran estar presentes sobre dicha superficie [68,69]. Ésta será la técnica que utilizaremos en este trabajo de tesis para la desorción de los óxidos en sustratos de GaAs(001).

4.2.1.3.1.- Optimización del proceso de desorción del óxido mediante flujo de H ($T_S < 500$ °C).

Con el objetivo de optimizar el proceso de desorción del óxido mediante flujo de H, se realizó un estudio de la influencia del tiempo de exposición de la superficie a H (t_H), la temperatura de sustrato (T_S) y la presión base de H (P_H) en la rugosidad superficial obtenida sobre sustratos de GaAs(001) sin grabado.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores RMS de la morfología superficial del sustrato después de realizar un tratamiento con H para tiempos comprendidos entre $t_H=5$ min y $t_H=10$ min, una temperatura de sustrato $T_S=450$ °C y una presión base de H, $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr.

$T_S = 450$ °C		$P_H = 1 \times 10^{-5}$ Torr	
Tiempo de exposición (min)		Valor RMS de la morfología superficial (nm)	
5		0.26	
6		0.36	
10		0.33	

Tabla 4.1.- Valores RMS de la morfología superficial del sustrato después de realizar un tratamiento con H de la superficie ($T_S=450$ °C, $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr). Se presentan los resultados obtenidos para distintos tiempos de tratamiento de la superficie con H.

En los resultados mostrados en la Tabla 4.1 se observa una ligera tendencia en la evolución de la rugosidad superficial, obteniéndose mayores valores RMS en dicha rugosidad cuanto mayor sea el tiempo de tratamiento de la superficie a H. Esto es, se observa que aunque el tiempo de exposición de la superficie a H no afecta de manera relevante a la morfología superficial, para $t_H=5$ min se obtiene el valor RMS de la rugosidad de la superficie del sustrato más bajo.

En lo que respecta a la dependencia con la presión base de H utilizada, en la Tabla 4.2 puede observarse que a medida que se aumenta el valor para dicha presión de H, la superficie obtenida aumenta también su rugosidad. En estos experimentos se mantuvo constante un valor $T_S=450$ °C y $t_H=5$ min. Para la correcta interpretación de los resultados mostrados, hay que tener

en cuenta que estos experimentos se realizaron sobre sustratos epitaxiales de GaAs, los cuales muestran una rugosidad de partida con un valor RMS ~ 0.15 nm. Después del proceso de desorción del óxido, se procedió al crecimiento de una capa de GaAs de 3.5 nm mediante la técnica ALMBE ($T_s=450$ °C) y se caracterizó la superficie mediante AFM. El mejor valor en principio sería, por lo tanto, $P_{H_2}=1 \times 10^{-5}$ Torr.

$T_s = 450$ °C	$t_H = 5$ min
Presión base H (Torr)	Valor RMS de la morfología superficial (nm)
1×10^{-5}	0.15
2×10^{-5}	0.17
5×10^{-5}	0.21

Tabla 4.2.- Valores RMS de la morfología superficial del sustrato después de realizar un tratamiento con H de la superficie ($t_H=5$ min, $T_s=450$ °C). Se presentan los resultados obtenidos para distintos valores de presión base de H.

Por otra parte, para el estudio de la influencia en la morfología superficial de la temperatura del sustrato (T_s), se procedió a realizar el proceso de desorción del óxido manteniendo unos valores $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr y $t_H=5$ min, para $T_s = 450$ °C, 470 °C y 490 °C. En la Tabla 4.3 se muestran los valores RMS de la rugosidad de la superficie obtenida para cada uno de los valores de temperatura de sustrato utilizada. Al igual que en el caso anterior, después de realizar la desorción del óxido con H, se creció una capa de GaAs de 3.5 nm mediante la técnica ALMBE ($T_s=450$ °C) y se procedió a la caracterización de la superficie mediante AFM. Los resultados mostrados muestran un aumento en la rugosidad de la morfología superficial a medida que se aumenta la temperatura de sustrato utilizada durante el proceso de desorción del óxido de la superficie.

$$t_H = 5 \text{ min}$$

$$P_H = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$$

Temperatura del sustrato (°C)	Valor RMS de la morfología superficial (nm)
450	0.22
470	0.25
490	0.35

Tabla 4.3.- Valores RMS de la morfología superficial del sustrato después de realizar un tratamiento con H de la superficie ($t_H=5$ min, $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr). Se presentan los resultados obtenidos para distintos valores de temperatura de sustrato.

Así pues, a la vista de los resultados mostrados en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3, se encuentra que los valores óptimos para T_S , t_H y P_H utilizados en el proceso de desorción del óxido superficial, esto es, aquellos valores para los cuales se obtiene un menor valor RMS en la rugosidad de la superficie son: $T_S = 450$ °C, $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr y $t_H=5$ min.

En la Fig. 4.3 se muestra la superficie de un sustrato comercial de GaAs(001) en el que el proceso de desorción del óxido ha sido realizado mediante H (a), y la superficie de otro sustrato sobre el que se ha realizado la desorción del óxido térmicamente ($T_S=600$ °C) (b). Las condiciones experimentales utilizadas para el tratamiento con H se corresponden a los valores optimizados que se mostraron anteriormente ($T_S = 450$ °C, $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr y $t_H=5$ min). Para el tratamiento térmico, una vez desorbido el óxido, se procedió a realizar un recocido de la muestra a $T_S=620$ °C durante 5 min para asegurar una desorción total del óxido, manteniendo en todo momento un flujo de As_4 , $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr.

Como puede observarse en la Fig. 4.3, la rugosidad de la superficie cuando se realiza la desorción del óxido mediante tratamiento con H es significativamente menor que para el caso de realizar la desorción mediante el tratamiento térmico, siendo el valor RMS de la rugosidad que presenta la superficie de 0.26 nm (similar a la del sustrato original, esto es, 0.24 nm) para la superficie tratada con H, y de 1.6 nm para la superficie tratada térmicamente. En concreto, después de realizar el tratamiento con H, se observa una superficie totalmente libre de agujeros, al contrario de lo que sucede cuando se utilizan los otros métodos descritos. Por otra parte, conviene señalar que los rasgos observados en la morfología de la superficie (rayas y

hendiduras), son característicos de este tipo de sustratos comerciales previamente a la desorción del óxido, no observándose una evolución apreciable en esta morfología después del proceso de exposición a H.

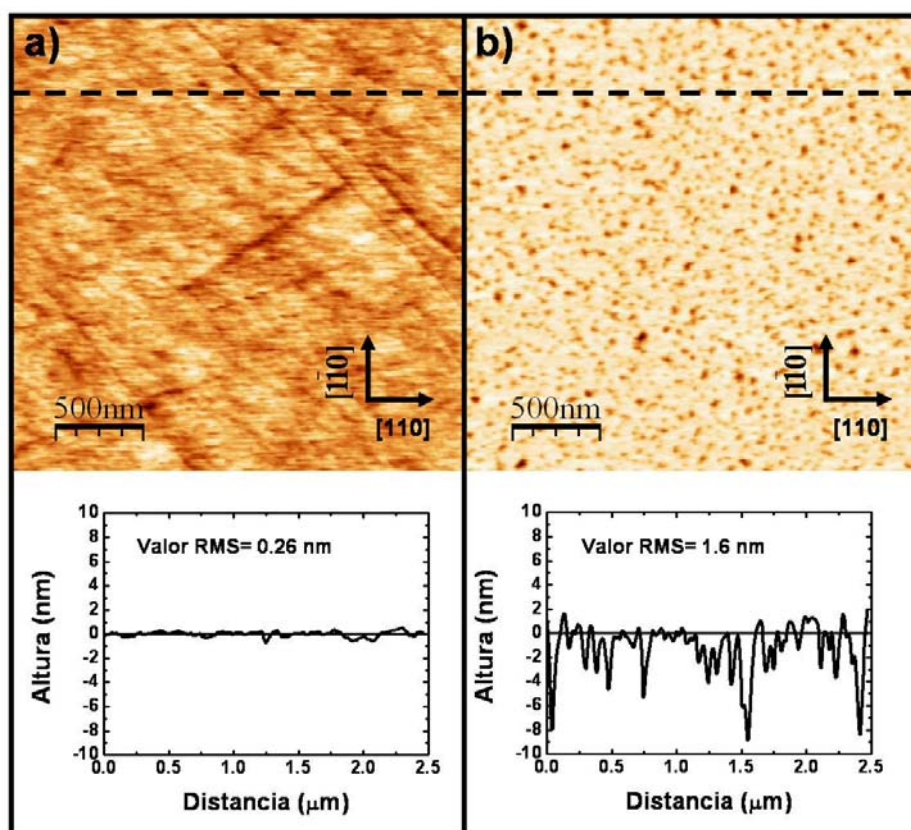


Fig. 4.3.- Imágenes AFM correspondientes a una superficie de un sustrato de GaAs(001) tratado con H a $T_S=450$ °C durante 5 min (a) y una superficie de un sustrato sobre el que se ha realizado un tratamiento térmico a $T_S=600-620$ °C durante un total de 10 min manteniendo una presión de As_4 , $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr (b). Los valores RMS de la morfología de la superficie obtenidos son de 0.26 nm y 1.6 nm respectivamente.

A la vista de los resultados obtenidos, el tratamiento con H de la superficie de un sustrato grabado sería un método ideal para conseguir superficies libres de óxido, conservando al mismo tiempo una superficie plana entre los motivos del grabado. En principio, utilizando este tratamiento, también se conseguiría preservar los motivos del grabado, ya que las temperaturas de trabajo son menores que 500 °C [30]. La degradación de la planitud del sustrato observada con los distintos parámetros estudiados, se podría explicar teniendo en cuenta la pérdida de As de la superficie. Por ello, para el tratamiento con H realizado sobre las distintas muestras que se presentan en este trabajo, se decidió suministrar simultáneamente con el H un flujo de As_4 con el objetivo de compensar las pérdidas de As de la superficie durante el proceso de desorción,

consiguiendo de este modo unas condiciones óptimas independientemente del tiempo de tratamiento con H de la superficie.

La desorción del óxido de la superficie es controlada *in-situ* en el sistema MBE mediante la técnica RHEED. Mediante esta técnica podemos conocer cualitativamente la evolución morfológica de la superficie. En la Fig. 4.4 se muestran los patrones de difracción RHEED, en el azimut $[\bar{1}10]$, correspondientes a una superficie oxidada (a), una superficie libre de óxido después del tratamiento térmico a $T_S=600$ °C, $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr durante 5 min (b) y una superficie libre de óxido obtenida después del tratamiento con H a $T_S=450$ °C, $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr durante 5 min (c).

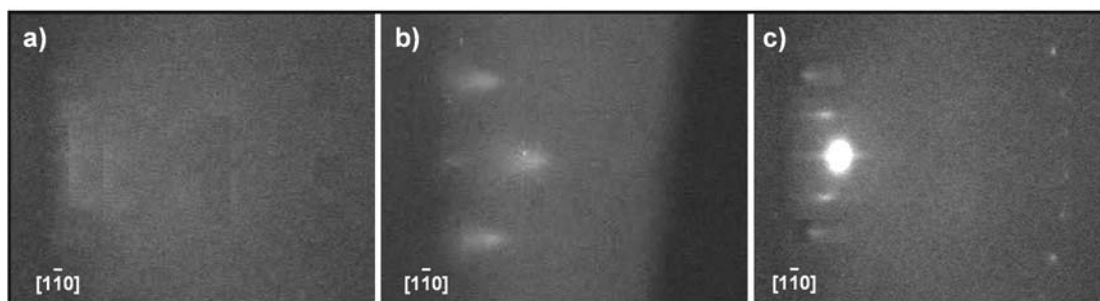


Fig. 4.4.- Patrones de difracción RHEED en el azimut $[\bar{1}10]$ correspondientes a una superficie de GaAs(001) oxidada (a), una superficie libre de óxido después de realizar un tratamiento térmico durante 5 min. (b), y una superficie de GaAs(001)-c(4x4) libre de óxido después de ser tratada con H durante 5 min.

En estos patrones podemos observar cómo partiendo de una superficie oxidada (patrón difuso en Fig. 4.4(a)), la desorción del óxido mediante un tratamiento térmico ($T_S=600$ °C, $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr) está asociada a la aparición de un patrón característico como el mostrado en la Fig. 4.4(b), en el que se observan unas barras difusas cuya dirección no es perpendicular al borde de sombra (superficie rugosa). Por otra parte, después de un tratamiento de 5 min de la superficie con H ($T_S=450$ °C, $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr, $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr), se observa un patrón RHEED correspondiente a una reconstrucción superficial c(4x4) estabilizada en As, que es la reconstrucción típica de una superficie 2D libre de óxido para estas condiciones experimentales (anillos de Laue de orden cero y uno en Fig. 4.4(c)).

4.2.1.3.2.- Estudio de la desorción de óxidos fabricados por la técnica de oxidación local con AFM mediante H.

Dado que los óxidos fabricados mediante la técnica de oxidación local con un AFM están compuestos fundamentalmente por las especies Ga_2O_3 y As_2O_3 [70], sería de esperar que éstos

podieran ser eliminados de la superficie aplicando sobre ellos un flujo de H, de modo similar al óxido presente en la superficie del sustrato. Para realizar este estudio de la desorción de los óxidos, se fabricó una matriz de puntos de óxido doble mediante la técnica de oxidación local por AFM (Fig. 4.5(a)) y se procedió a exponer la superficie a un flujo de H para tiempos de exposición entre 5min y 20 min ($T_S=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{BEP}(\text{As}_4)=2\times 10^{-6}\text{ Torr}$, $P_H=1\times 10^{-5}\text{ Torr}$). Para la fabricación de los puntos de óxido se aplicó un voltaje entre la punta y la muestra de -12V, para una distancia punta-muestra de 7 nm, una amplitud de oscilación de 10 nm y un tiempo de oxidación de 2 s. En un *primer paso*, se aplicó un flujo de H sobre la matriz de puntos de óxido durante 5 min, se extrajo la muestra del reactor MBE y fue caracterizada por AFM (Fig. 4.5(b)), encontrando que los puntos de óxido no habían sido eliminados completamente. A continuación, en un *segundo paso*, se volvió a aplicar un flujo de H sobre estos puntos de óxido parcialmente eliminados durante otros 5 min (Fig. 4.5(c)), sin conseguir aún eliminarlos completamente. Se comprobó que para conseguir eliminar estos óxidos totalmente era necesario mantener un flujo de H durante un tiempo no inferior a 20 min (Fig. 4.5(d)), manteniéndose en cualquier caso el motivo del grabado (agujero) definido sobre la superficie.

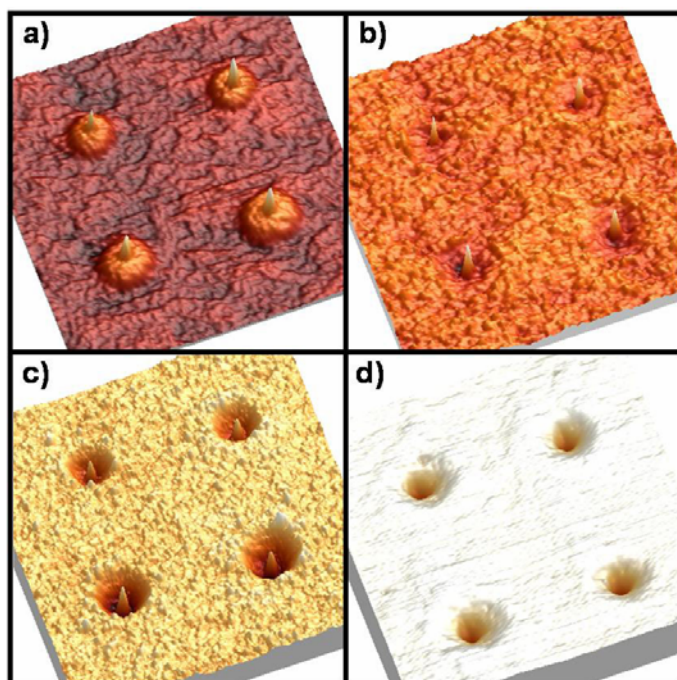


Fig. 4.5.- Imágenes AFM de puntos de óxido doble fabricados mediante la técnica de oxidación local por AFM (a), así como de las estructuras obtenidas después de aplicar un flujo de H en el sistema MBE durante $t_H=5$ min (a), $t_H=5+5$ min (b), y $t_H=20$ min (c). Para el tratamiento con H se utilizan unos valores $P_H=1\times 10^{-5}\text{ Torr}$ y $T_S=450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En la Fig. 4.6 se representan los perfiles del punto de óxido inicial (línea azul) y el obtenido después de los dos pasos de desorción del óxido con H (línea roja después del primer paso y negra después del segundo paso). La zona rayada de color azul corresponde al área de

óxido eliminado en la sección transversal de dicho óxido después de realizar el primer paso en el tratamiento con H, mientras que la zona rayada de color rojo, corresponde al área del óxido eliminado en la sección transversal de éste después de realizar el segundo paso en el tratamiento con H. Como puede observarse en esta figura, el área de óxido eliminada durante el primer paso del tratamiento con H es mayor que el área eliminada durante el segundo paso, lo cual indica una diferente cinética de desorción del óxido formado en las zonas periféricas de la estructura respecto a las zonas interiores de la misma.

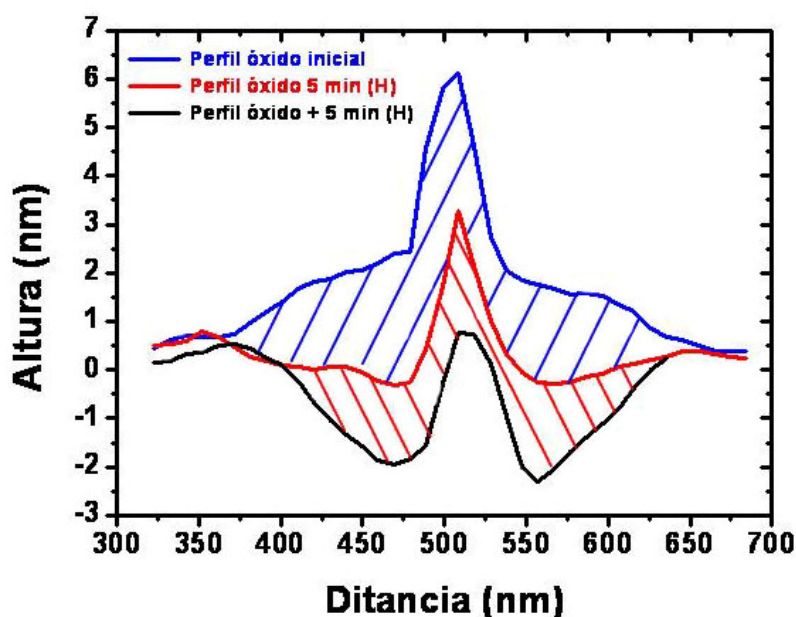


Fig. 4.6.- Perfiles AFM del punto de óxido doble inicial (línea azul), así como de las estructuras obtenidas después de aplicar los dos pasos de tratamiento con un flujo de H de 5 min cada uno de ellos (líneas roja y negra).

Esta diferencia en la cinética de desorción puede verse más claramente en la Fig. 4.7 donde se representa el perímetro del perfil de los puntos de óxido inicial (superficie expuesta a H) frente al área de óxido eliminado en el primer paso (cuadrados), y en el segundo paso (triángulos). Comparando ambos resultados, comprobamos que para un mismo tiempo de exposición de la superficie al H (5 min), se consigue eliminar mayor volumen de óxido en el primer paso que el segundo paso. Esta diferencia en la cinética de desorción del óxido puede ser debida fundamentalmente a que el punto de óxido que hemos fabricado tenga una composición química distinta en las zonas interiores de su volumen que en las zonas periféricas. Para óxidos de estructura simple se observa que bajo las condiciones de trabajo utilizadas en estos experimentos y para un valor $t_H=5$ min, se consigue eliminar por completo el óxido sobre la superficie. Esto quiere decir que la diferencia en la cinética de desorción de los óxidos observada podría estar relacionada con las especies químicas y/o cargas generadas en el interior del óxido

cuando en el proceso de fabricación llegamos a saturar el crecimiento vertical del óxido, favoreciendo las corrientes de difusión iónica laterales.

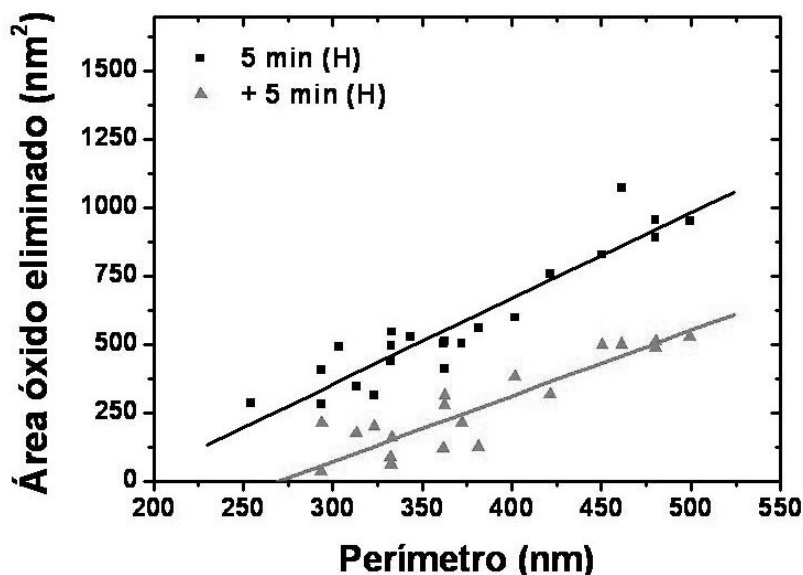


Fig. 4.7.- Representación del perímetro del perfil del punto de óxido antes del tratamiento con H, frente al área eliminada en la sección transversal del óxido.

No obstante, se han encontrado casos en los que después de aplicar un flujo de H durante un tiempo $t_H=20$ min sobre los óxidos fabricados, no se han conseguido eliminar dichos óxidos por completo. Esto pudiera ser debido a una fuerte dependencia de las condiciones de oxidación utilizadas con la composición final del óxido obtenido. Por ello, para asegurar que todos los óxidos eran eliminados independientemente de su tamaño y/o composición química, se decidió utilizar el ataque químico con HF (49%) durante 5 min descrito en detalle en el capítulo anterior, como método sistemático para eliminar los óxidos fabricados mediante oxidación local en los sustratos grabados. Para eliminar el óxido de GaAs de la superficie del sustrato, antes de iniciar el proceso de crecimiento epitaxial, se realizó un proceso de desorción de este óxido mediante exposición de la superficie a un flujo de H ($T_S=450$ °C) suministrando As_4 simultáneamente.

4.2.2.- Optimización de la calidad de la intercara epitaxia/sustrato de GaAs(001).

Una de las aplicaciones más inmediata de las nanoestructuras con control en su lugar de formación es su inserción en una micro-cavidad óptica fabricada sobre una membrana fotónica que contenga un único punto cuántico situado espacialmente en el máximo del campo eléctrico del modo de la cavidad. En la Fig. 4.8 se muestra la representación esquemática de una micro-cavidad en una estructura de membrana fotónica vista desde arriba (a), y una sección

transversal de la misma (b). En esta estructura, el punto cuántico estaría posicionado en aquella zona del interior de la micro-cavidad donde estuviera el máximo del campo eléctrico del modo de dicha cavidad, y en la mitad de la estructura en la dirección de crecimiento. Un aspecto muy importante a considerar es que en este tipo de cavidades, y para las longitudes de onda de interés tecnológico (980 – 1500 nm), el espesor total “d” de la estructura está limitado, dependiendo de la longitud de onda de emisión del punto cuántico y de los materiales utilizados (150-250 nm), por lo que el espesor de la capa de material que se podría crecer por encima y por debajo de la posición del punto cuántico estaría limitado por el propio diseño del dispositivo. Además, en el caso de utilizar sustratos grabados para realizar el posicionamiento del punto cuántico, el espesor de esta capa también estaría condicionado por el tamaño de los motivos del grabado (unos 10 nm en profundidad para el caso de grabados obtenidos utilizando la técnica de oxidación local mediante AFM [71]), siendo esta superficie grabada situada aproximadamente en la mitad de la estructura (Fig. 4.8(b)), la superficie de partida en el proceso de crecimiento epitaxial.

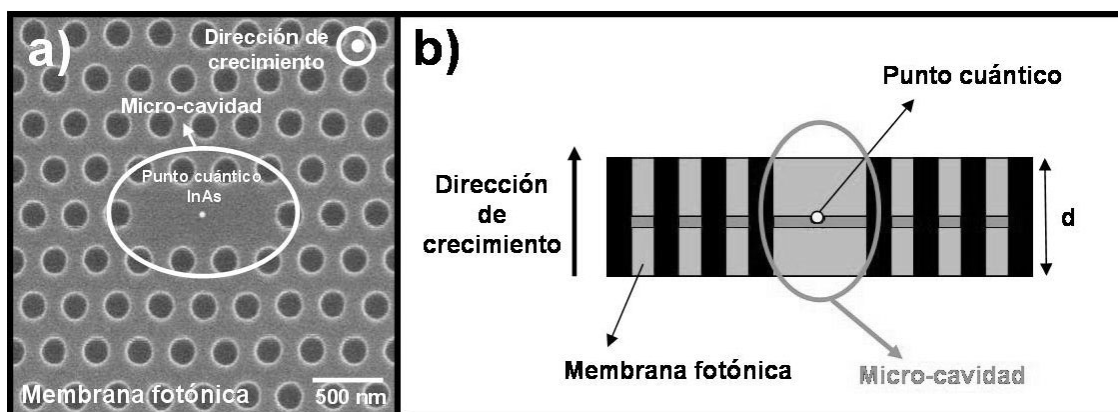


Fig. 4.8.- Representación esquemática de la estructura de micro-cavidad fabricada sobre una membrana fotónica, donde el punto cuántico se encuentra situado en aquella posición correspondiente al máximo del campo eléctrico del modo de la cavidad (en el centro). Imagen SEM de la micro-cavidad cedida por Iván Prieto.

Por lo tanto, debido a las propias restricciones impuestas por el grabado y el diseño del dispositivo, los puntos cuánticos estarán situados cerca de la intercara con el sustrato, de modo que para poder obtener puntos cuánticos con una alta eficiencia de emisión, es imprescindible desarrollar un proceso de optimización de la calidad de dicha intercara, ya que la presencia de impurezas y/o contaminantes en ésta pueden actuar como centros de recombinación no radiativos, degradando consecuentemente las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas [72-74]. Además, este proceso de preparación de la intercara tiene que ser compatible con el uso de sustratos grabados. Dado que para $T_S \geq 500$ °C, la migración superficial de los

átomos comienza a ser significativa para los compuestos semiconductores III-V, T_S deberá mantenerse durante todo el proceso de preparación en unos valores no superiores a éste, al menos para el caso en el que los motivos del grabado presenten unas dimensiones de unos pocos nanómetros, como ocurre cuando el grabado se realiza mediante oxidación local por AFM.

En una primera aproximación se decidió realizar este proceso de optimización de la intercara sobre sustratos de GaAs(001) en los que no se había realizado previamente ningún grabado. Para ello, se analizó la señal de fotoluminiscencia de puntos cuánticos auto-ensamblados en función de diferentes parámetros:

- i)* Tipo de sustrato utilizado.
- ii)* Tiempo de exposición de la superficie del sustrato de GaAs(001) a un flujo de H (t_H).
- iii)* Espesor de la capa de GaAs crecida previo al crecimiento de los puntos cuánticos, o lo que es lo mismo, distancia entre los puntos cuánticos y la intercara con el sustrato de GaAs(001) (θ_{GaAs}).

Para realizar el estudio de optimización de la calidad de la intercara, se crecieron muestras con puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs sobre dos tipos distintos de sustratos de GaAs(001): sustratos comerciales “epy-ready” y sustratos epitaxiales (nos referiremos a ellos como “sustratos COM” y “sustratos EPI” respectivamente).

Para la obtención de los sustratos EPI, una vez realizada la desorción del óxido sobre sustratos COM térmicamente ($T_S=600$ °C, $\text{BEP}(\text{As}_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr, $t=5$ min), se procedió a crecer por MBE a $T_S=580$ °C una capa de GaAs de $0.5 \mu\text{m}$ de espesor a una velocidad de 1 ML/s y una relación de flujos $\text{As}_4/\text{Ga}=8$. Utilizando estas condiciones de crecimiento, pueden obtenerse sustratos con una morfología superficial plana a nivel atómico de una manera reproducible.

Así pues, previo al crecimiento epitaxial, se desorben los óxidos y los contaminantes de la superficie en los dos tipos de sustratos presentados mediante un tratamiento con H de la superficie para unos valores $T_S=450$ °C y $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr. Simultáneamente, se suministra un flujo de As ($\text{BEP}(\text{As}_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr) para evitar degradar la superficie. Mediante el tratamiento de la superficie con H conseguimos eliminar tanto el óxido de la superficie, como posibles contaminantes que pudieran estar presente sobre ella. Por ello, para estudiar la influencia del tratamiento de H sobre la calidad de la superficie, se crecieron dos tipos de muestras sobre las que se realizaron los siguientes procesos: i) exposición de la superficie a un flujo de H para $t_H=10, 20, 30$ y 45 min (tratamiento H) (Fig. 4.9(a)); ii) exposición de la superficie a un flujo de H

para $t_H=10$ seguido de un tratamiento térmico de la superficie durante 5 min a $T_S=580$ °C bajo flujo de As_4 (tratamiento H+T) (Fig. 4.9(b)). Los patrones de difracción RHEED observados después de realizar los tratamientos H ($T_S=450$ °C) y H+T ($T_S=580$ °C) son los correspondientes a una superficie GaAs(001)-c(4x4) y GaAs(001)-2x4, respectivamente. El tratamiento de la superficie a alta temperatura (H+T) se realiza para estudiar la presencia de posibles impurezas que pudieran quedar aún presentes sobre la superficie después de realizar el tratamiento con H, y que necesitarán de una mayor temperatura para ser desorbidas.

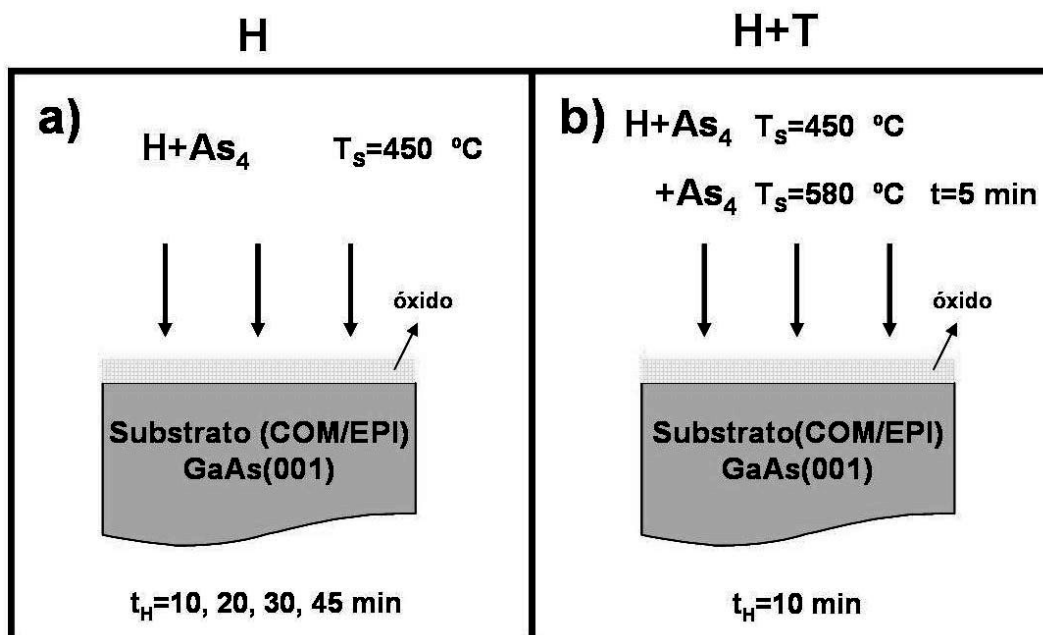


Fig. 4.9.- Representación esquemática de los procesos de preparación de la superficie de sustratos COM y EPI de GaAs(001) para el posterior crecimiento epitaxial: a) desorción del óxido de la superficie mediante flujo de H y As_4 para distintos tiempos de exposición t_H a $T_S=450$ °C (H); b) desorción del óxido mediante flujo de H durante $t_H=10$ min a $T_S=450$ °C más un proceso de tratamiento térmico durante 5 min a $T_S=580$ °C bajo flujo de As_4 (H+T).

Como paso previo al crecimiento de las nanoestructuras de InAs, se creció una capa de GaAs (de ahora en adelante nos referiremos a ella como capa espaciadora, ya que distancia a los puntos cuánticos de la intercara con el sustrato). Para estudiar la influencia de la distancia de los puntos cuánticos a la intercara con el sustrato, el espesor de esta capa espaciadora (θ_{GaAs}) se varió de unas muestras a otras ($\theta_{GaAs}=3.5, 30, 70$ y 150 nm). Para el crecimiento de esta capa de GaAs se utilizó la técnica ALMBE (del inglés, "Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy") [75]. Esta técnica de crecimiento, desarrollada en el grupo MBE del Instituto de Microelectrónica de Madrid, permite crecer una capa de GaAs plana a nivel de monocapa atómica sin limitación en el espesor crecido, en un proceso a baja temperatura ($T_S=450$ °C) compatible con el uso de sustratos grabados. En el crecimiento por ALMBE se mantiene

constante el flujo de elemento III sobre la superficie, mientras se pulsa el elemento V con un periodo igual al tiempo que tarda en formarse una monocapa. Al interrumpir el flujo del elemento V en cada ciclo, obtenemos una superficie rica en elemento III, lo cual por un lado favorece la migración superficial del elemento III, y por otro lado provoca una situación de alta reactividad con el elemento del grupo V simultáneamente en toda la superficie cuando se reanuda su aporte, potenciando un crecimiento que preserva la morfología del frente de crecimiento. En cada ciclo se ha de suministrar la cantidad del elemento III necesaria para depositar una monocapa de material y la cantidad adecuada de elemento del grupo V para que consuman todos los átomos del elemento III que tenemos sobre la superficie. De esta manera, se obliga a que el crecimiento tenga lugar monocapa a monocapa, obteniéndose, en el caso de substratos planos, intercaras muy planas incluso a bajas temperaturas. Las condiciones de crecimiento por ALMBE a $T_S=450$ °C se optimizaron mediante la técnica de reflectancia diferencial [76], la cual permite medir *in-situ* (durante el crecimiento) la evolución de la estequiometría superficial, aspecto que resulta fundamental para determinar los parámetros concretos de la secuencia de crecimiento por ALMBE. En concreto, para el crecimiento de la capa espaciadora de GaAs, se utilizó una secuencia de pulsos Ga/GaAs de una duración (1.2 s/0.8 s) para una presión $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr y una velocidad de crecimiento de 0.5 ML/s.

Para el crecimiento de los puntos cuánticos, una vez realizado el crecimiento de la capa espaciadora de GaAs, se sube la temperatura a $T_S=510$ °C y la temperatura del cracker de As, obteniendo de este modo un flujo de As_2 sobre la superficie, correspondiente a una $P_{As_4}=2 \times 10^{-6}$ Torr. Tras una espera de 1 min para obtener una superficie de GaAs(001)-c(4x4) estabilizada en As, se depositan 1.7 ML de In a 0.05 ML/s en pulsos de 0.1 ML seguidos de una pausa de 2s, manteniendo siempre el flujo de As_2 sobre la superficie. Este espesor de InAs depositado corresponde al espesor crítico para la formación de puntos cuánticos, la cual es observada *in-situ* mediante la transición 2D-3D obtenida en el patrón de difracción RHEED [77].

Con el objetivo de estudiar tanto las propiedades morfológicas como ópticas de los puntos cuánticos obtenidos, se crecieron muestras descubiertas y cubiertas, las cuales se caracterizaron mediante AFM y PL respectivamente (Fig. 4.10(a) y (b)). Para el crecimiento de las muestras de puntos cuánticos cubiertos, una vez crecidos éstos, se procede a su recubrimiento mediante el crecimiento de 50 nm de GaAs por MBE en un proceso compuesto de dos pasos: i) crecimiento de los 20 nm iniciales a $T_S=510$ °C manteniendo un flujo de As_2 y la misma presión utilizada durante el crecimiento de los puntos cuánticos; ii) crecimiento de los 30 nm restantes bajo un flujo de As_4 cambiando la temperatura del cracker y del substrato

dinámicamente a $T_S=580$ °C sin interrumpir el crecimiento [77]. Se ha demostrado experimentalmente que el uso de As_2 durante el crecimiento de los puntos cuánticos en lugar de As_4 , ayuda a obtener una mayor uniformidad en el tamaño de la distribución de puntos cuánticos sobre sustratos de GaAs(001) [78]. Por otra parte, durante la primera fase del proceso de recubrimiento de los puntos cuánticos, mantenemos la temperatura constante al valor para el que se crecieron éstos ($T_S=510$ °C), así como un flujo de As_2 . El objetivo de mantener estas condiciones de crecimiento durante las primeras capas del recubrimiento, es evitar en la medida de lo posible una evolución de los puntos cuánticos, ya que tanto un cambio a As_4 , como un aumento de la temperatura a un valor típico para el crecimiento del GaAs por MBE convencional ($T_S=580$ °C), implicaría una reducción del flujo de As efectivo incorporado en la superficie, y una mayor movilidad de las especies del grupo III (In,Ga), favoreciendo de este modo la desorción de In de los puntos cuánticos y los procesos de interdifusión In-Ga [79,80]. De este modo, una vez que los puntos cuánticos han sido completamente cubiertos, en una segunda fase, procedemos a crecer los últimos 30 nm reestableciendo un flujo de As_4 y cambiando la temperatura del sustrato a un valor $T_S=580$ °C, que son las condiciones convencionales para obtener por MBE capas de GaAs con buena calidad cristalina.

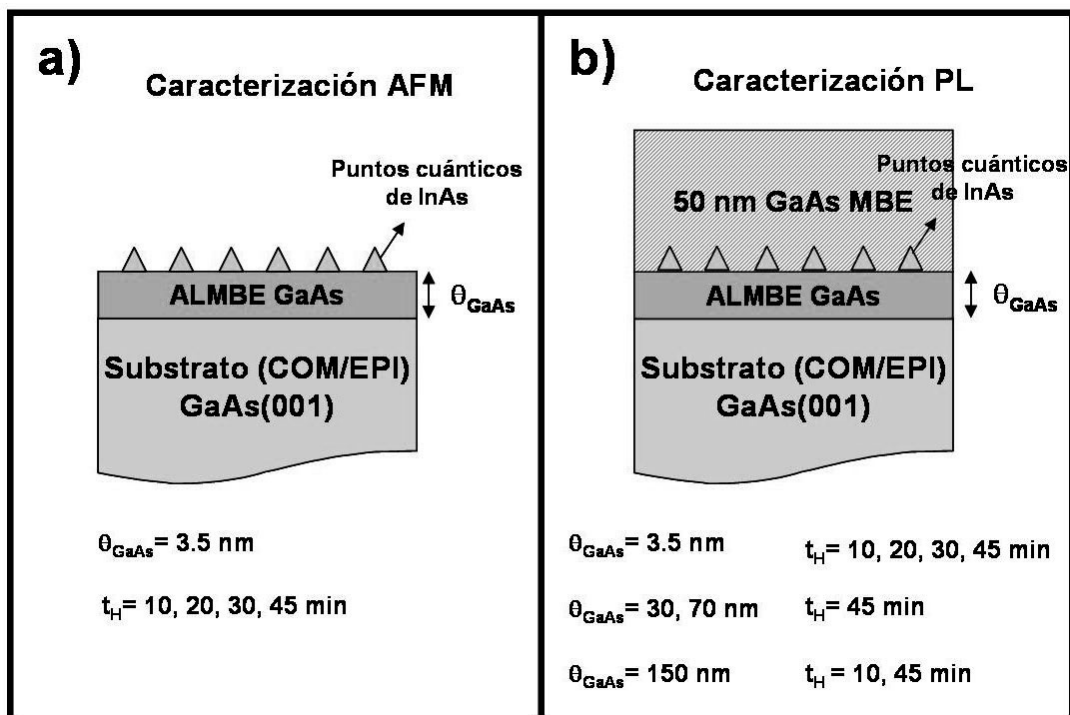


Fig. 4.10.- Representación esquemática de la estructura de las muestras de puntos cuánticos de InAs descubiertos (a) y cubiertos (b) sobre sustratos COM y EPI de GaAs(001) para su posterior caracterización mediante AFM y PL, respectivamente.

4.2.2.1.- Resultados experimentales.

En la Fig. 4.11 se muestran los espectros obtenidos mediante caracterización por PL de muestras de puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs sobre sustratos COM y EPI para un espesor fijo de la capa espaciadora de GaAs crecida ($\theta_{\text{GaAs}}=3.5$ nm). El tiempo de exposición de la superficie a H fue $t_H=10$ min para todas las muestras presentadas en dicha gráfica a una temperatura $T_S=450$ °C. Por otra parte, en esta gráfica también se presentan los espectros correspondientes a muestras en las que después del tratamiento con H ($t_H=10$ min) se procedió a realizar un tratamiento térmico a $T_S=580$ °C durante 5 min (tratamiento H+T), para su comparación con aquellas muestras en las que sólo se había realizado el tratamiento con H.

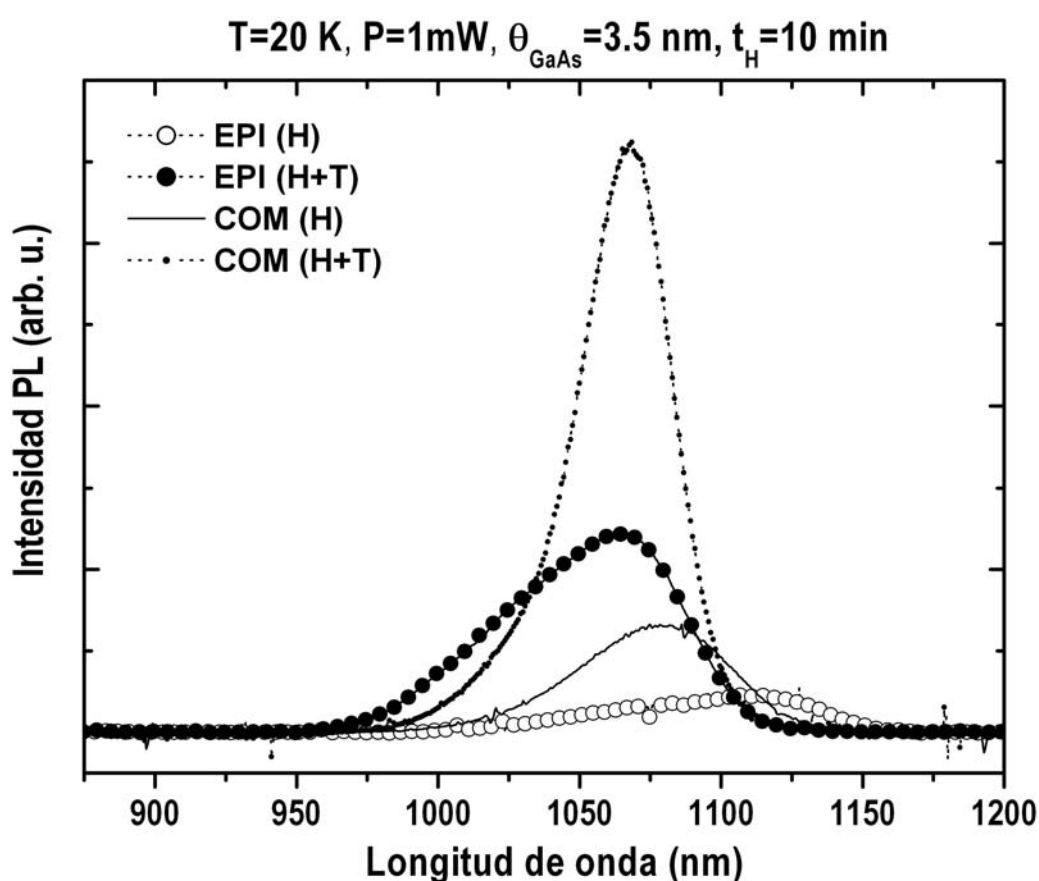


Fig. 4.11.- Espectros de fotoluminiscencia ($T=20$ K, $P_{\text{exc}}=1$ mW) obtenidos para muestras de puntos cuánticos crecidos a 3.5 nm de la intercara sobre sustratos comerciales (COM) y sustratos epitaxiales (EPI). Se muestran los resultados para dos procesos de preparación de la superficie diferente: tratamiento con H durante 10 min (proceso H); tratamiento con H durante 10 min seguido de un tratamiento térmico durante 5 min a $T_S=580$ °C (proceso H+T).

Los espectros de PL mostrados en la Fig. 4.11, así como el resto de los espectros que se presentan en este apartado, fueron obtenidos a una temperatura de 20K y una potencia de

excitación de 1 mW, para una longitud de onda de excitación de 532 nm. Para estas condiciones de excitación, los únicos niveles poblados en los puntos cuánticos son los correspondientes al estado fundamental, ya que no se observa la aparición de estados excitados hasta potencias mayores (en torno a 5 mW). En esta figura (Fig. 4.11) puede observarse como la intensidad de la señal de PL es considerablemente mayor para aquellas muestras que han sufrido un proceso de preparación de la superficie H+T respecto a aquellas muestras en las que solamente se llevó a cabo un proceso de preparación de la superficie con H, tanto en el caso de utilizar sustratos EPI como sustratos COM. Este resultado implica que hay contaminantes y/o defectos en la superficie que permanecen después del tratamiento con H durante 10 min a baja temperatura ($T_S=450\text{ }^{\circ}\text{C}$), siendo necesario realizar un tratamiento térmico a $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ (H+T) para conseguir su eliminación. Desafortunadamente, este proceso a alta temperatura es totalmente incompatible con el uso de sustratos grabados, precisamente por las elevadas temperaturas usadas que podrían degradar el grabado sobre la superficie [30]. Por otra parte, también se observa que el pico de PL obtenido para el caso de un sustrato COM es más intenso y muestra un menor valor en su anchura a media altura que el pico obtenido cuando utilizamos un sustrato EPI. Este resultado, en principio, podría indicar que los sustratos COM presentan una superficie más limpia (libre de defectos y/o impurezas) que los sustratos EPI, lo cual permitiría obtener distribuciones más uniformes en tamaño de puntos cuánticos en los sustratos COM (menor anchura a media altura en el pico de emisión), ya que tendríamos una superficie libre de impurezas/defectos que pudieran actuar como centros de nucleación preferente para los puntos cuánticos. Al mismo tiempo, esperaríamos un aumento de la eficiencia de emisión óptica, ya que la intercara con el sustrato tendría una densidad menor de centros de recombinación no radiativos. Sin embargo, cuando aumentamos suficientemente el tiempo de exposición de la superficie a un flujo de H obtenemos un resultado completamente opuesto. En la Fig. 4.12 se muestra el espectro de PL (a) y la intensidad integrada de PL (b) obtenida en función del tiempo de exposición de la superficie a H ($t_H=10, 20, 30$ y 45 min) para un espesor de la capa espaciadora crecida de 3.5 nm . En la Fig. 4.12(a) se muestran los espectros obtenidos para los distintos tiempos t_H para aquellas muestras crecidas sobre un sustrato EPI. Por otra parte, en la Fig. 4.12(b) se muestran las intensidades integradas de los picos de PL obtenidos en muestras crecidas sobre sustratos EPI (cuadrados blancos) y sustratos COM (cuadrados negros), junto con las intensidades integradas correspondientes a los picos de PL obtenidos en muestras en las que se ha realizado un tratamiento H+T sobre la intercara.

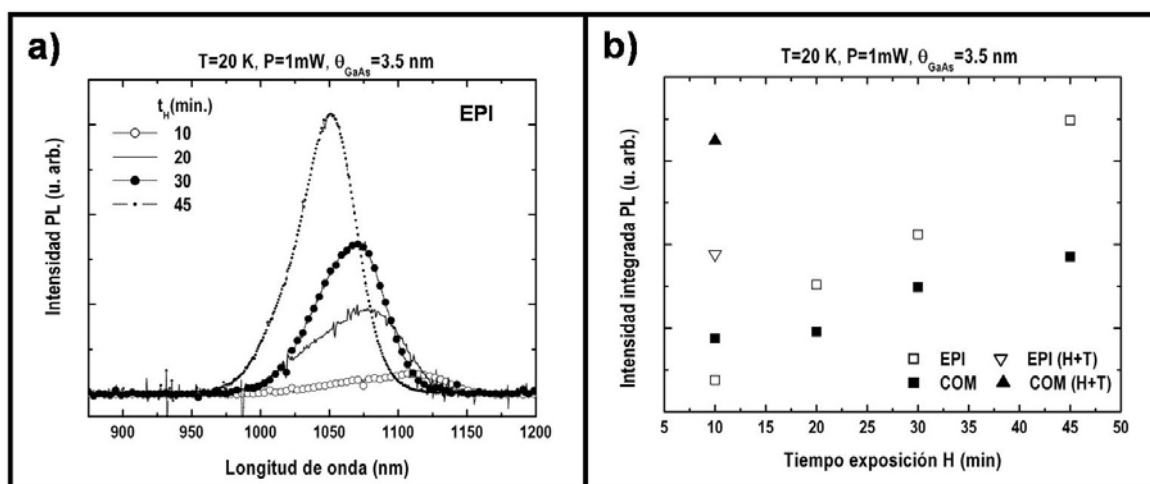


Fig. 4.12.- Espectro de fotoluminiscencia (PL) (a) e intensidad de PL integrada (b) en función del tiempo de tratamiento de la superficie con H ($t_H=10, 20, 30$ y 45 nm). Para todas las muestras presentadas en esta figura se creció una capa espaciadora de GaAs con un espesor de 3.5 nm. Los resultados presentados en (a) corresponden a muestras crecidas sobre sustratos EPI. Los resultados mostrados en (b) corresponden a muestras crecidas sobre sustratos EPI (cuadrados blancos) y COM (cuadrados negros). Los datos correspondientes a muestras crecidas sobre sustratos EPI(COM) sobre las que se ha realizado un proceso H+T sobre la superficie, se representan conjuntamente mediante un triángulo blanco(negro).

En esta figura se observa cómo a medida que aumentamos el tiempo de tratamiento de la superficie con H (t_H), la intensidad integrada del pico de PL obtenido aumenta, siendo este aumento mucho más pronunciado para muestras crecidas sobre sustratos EPI. En concreto, se observa que para un tiempo $t_H=45$ min la intensidad integrada del pico de PL obtenido es incluso superior que los valores obtenidos en el caso de realizar un tratamiento H+T de la superficie sobre cualquiera de los dos tipos de sustrato utilizados. Esto puede entenderse teniendo en cuenta la naturaleza del óxido superficial formado en ambos tipos de sustratos. En este sentido, los sustratos comerciales epy-ready (COM) tienen la superficie pasivada mediante una capa superficial de óxido, utilizando para ello un proceso de fabricación desarrollado y patentado por las casas comerciales. Sin embargo, en los sustratos epitaxiales (EPI), la superficie se oxida por exposición directa de ésta a la atmósfera, una vez que el sustrato ha sido extraído del sistema MBE. Este proceso de oxidación se ve favorecido por el proceso de calentamiento ($T=200$ °C) necesario para despegar la muestra del porta-sustratos al que ha sido fijada con In. De este modo, puede tener lugar la formación de un óxido no estequiométrico en el que pueden quedar incorporadas impurezas de carbono procedentes del ambiente [81,82]. Así pues, sería lógico pensar que la densidad de impurezas incorporadas sobre la superficie de la muestra en el proceso de formación de la capa de óxido superficial en sustratos EPI, fuera mayor que en el proceso controlado de formación de dicho óxido superficial para el caso de sustratos COM. Por lo tanto, al aumentar el tiempo de exposición de la superficie a un flujo de H, una vez eliminado

el óxido de la superficie ($t_H=5$ min), continuaríamos eliminando contaminantes presentes en la superficie, cuya densidad sería mayor en sustratos EPI que en sustratos COM. En consecuencia, la intensidad integrada del pico de PL obtenido para muestras crecidas sobre ambos tipos de sustratos aumenta, observándose un aumento más notable en el caso de utilizar sustratos EPI para tiempos t_H largos. Esto puede ser atribuido a la mejor calidad cristalina que presentan los sustratos EPI respecto a los sustratos COM, ya que para la obtención de los sustratos EPI, se realiza el crecimiento de una capa de un grosor de $0.5\ \mu\text{m}$ mediante la técnica MBE, mientras que los sustratos COM son obtenidos mediante técnicas de volumen (en nuestro caso, mediante la técnica Czochralski), obteniendo así una peor calidad cristalina. De este modo, si en las muestras estudiadas hubiéramos conseguido una intercara ideal (limpia, libre de defectos y plana a nivel atómico), la eficiencia de PL medida en distribuciones idénticas de puntos cuánticos de InAs auto-ensamblados sería siempre mayor cuando los sustratos utilizados fueran EPI. Este argumento puede ser sostenido teniendo en cuenta que para las muestras estudiadas la distancia entre la capa de puntos cuánticos y la intercara con el sustrato es de tan solo $3.5\ \text{nm}$, de manera que para la longitud de onda del láser de excitación utilizado en la caracterización de la PL ($532\ \text{nm}$), el cual presenta una longitud de penetración en el GaAs de unos $100\ \text{nm}$ aproximadamente, la mayor parte de los portadores que se recombinan en los puntos cuánticos son foto-generados en la capa de GaAs que cubre los puntos cuánticos ($50\ \text{nm}$) y en los primeros $50\ \text{nm}$ del sustrato de GaAs respecto de la intercara epitaxia-sustrato. Por lo tanto, si la probabilidad de recombinación no radiativa de los portadores en un sustrato COM es mayor que un sustrato EPI, el número de portadores por unidad de tiempo que alcanzan las nanoestructuras será menor y consecuentemente la intensidad integrada del pico de PL también será menor.

Además, los resultados representados tanto en la Fig. 4.11 como los representados en la Fig. 4.12(a), muestran un corrimiento hacia el azul y una disminución de la anchura de los picos de PL a media altura, a la vez que se observa un aumento de la intensidad integrada de los picos de PL. Es bien conocido que las posibles impurezas y/o defectos que pudieran estar presentes en la intercara con el sustrato, pueden estar cargados. Esta carga a su vez puede generar un campo eléctrico, el cual dada la proximidad entre los puntos cuánticos y dicha intercara con el sustrato, podría modificar la posición de los niveles de energía en los puntos cuánticos (longitud de onda de emisión). Esta variación de la longitud de onda de emisión en diferentes lugares de la intercara causaría un ensanchamiento del pico de PL obtenido. Este efecto es conocido como “difusión espectral” (en inglés, “*spectral diffusion*”). En este sentido, Wang et al. [83] muestran

resultados experimentales similares obtenidos mediante la caracterización por micro-PL de un punto cuántico a diferentes distancias de la intercara. Los efectos observados en sus resultados son atribuidos a la interacción entre los puntos cuánticos y los defectos presentes en la superficie libre de la capa de recubrimiento. En nuestro caso, dado que los puntos cuánticos están mucho más próximos a la intercara con el sustrato (3.5 nm) que a la superficie libre de la capa de recubrimiento (50 nm), las variaciones observadas en el comportamiento de la emisión de los puntos cuánticos estarán relacionadas con la presencia de centros de recombinación no-radiativa en dicha intercara [72,73].

Así pues, la medida de la eficiencia de PL sería una manera de valorar la calidad de la intercara para cada uno de los procesos de preparación estudiados. No obstante, conviene señalar que se podría haber obtenido un resultado cualitativamente similar si los diferentes procesos de preparación de la intercara hubiesen conducido a distintas distribuciones de tamaño de puntos cuánticos. Es más, es de esperar que cambios en la morfología de la superficie afecten a los procesos de nucleación de los puntos cuánticos, pudiéndose obtener distribuciones con distintos tamaños dependiendo del proceso de preparación de la intercara utilizado, con la consiguiente modificación de las propiedades de emisión de dichas distribuciones de puntos cuánticos [84,85]. Dado que en las muestras estudiadas los puntos cuánticos se encuentran a tan solo 3.5 nm de la intercara con el sustrato, estos efectos podrían tener gran relevancia en la distribución de los puntos cuánticos finalmente obtenida. Por ello, para descartar una posible influencia de los parámetros geométricos (base y altura) de la distribución de puntos cuánticos en los distintos resultados obtenidos en las muestras estudiadas, se crecieron y caracterizaron mediante AFM muestras descubiertas de puntos cuánticos sobre ambos tipos de sustratos en las que se varió t_H en el proceso de preparación de dicha superficie ($t_H=10, 20, 30$ y 45 min), para un espesor de capa espaciadora de GaAs de 3.5 nm. En la Fig. 4.13 se muestran los valores medios para la altura y el diámetro de los puntos cuánticos obtenidos con sus correspondientes valores de dispersión en función de t_H . Para realizar este estudio estadístico sobre el tamaño de los puntos cuánticos se tomaron áreas de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. Estos resultados muestran claramente que teniendo en cuenta la dispersión de los datos ($\pm 7\%$), todas las muestras tienen unas características similares en cuanto a la distribución de los tamaños de los puntos cuánticos se refiere. Además, en estos resultados no se observa ninguna tendencia clara a medida que se aumenta t_H que pudiera explicar las variaciones observadas en las propiedades de emisión de los puntos cuánticos obtenidas experimentalmente (Fig. 4.12(a)).

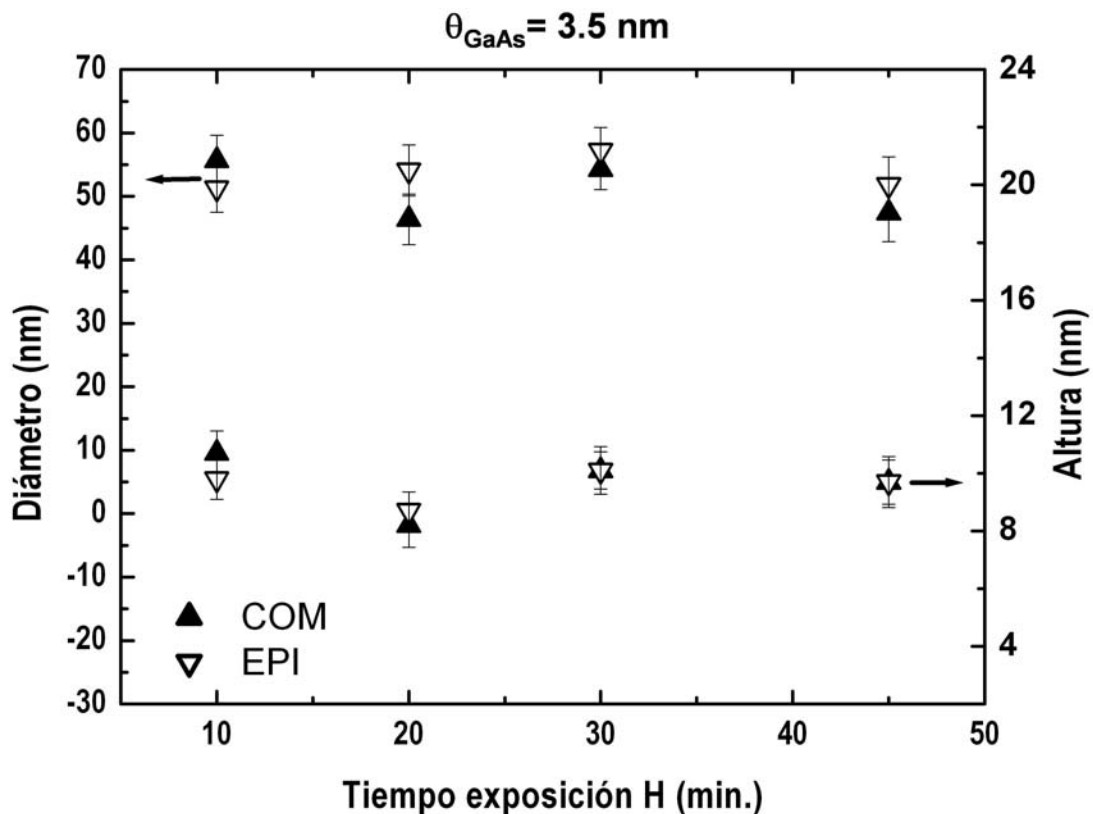


Fig. 4.13.- Evolución de los valores medios para el diámetro y la altura de puntos cuánticos crecidos sobre sustratos EPI (triángulos blancos) y sustratos COM (triángulos negros) en función de t_H . Los resultados fueron obtenidos después de realizar un análisis estadístico sobre una imagen AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}$. En cada una de las muestras se crece una capa espaciadora de GaAs de 3.5 nm.

Así pues, a la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que las diferencias encontradas en las propiedades ópticas de los puntos cuánticos (eficiencia de emisión, longitud de onda de emisión y anchura a media altura del pico de PL) son debidas a una variación en la concentración de impurezas y/o defectos (centros de recombinación no radiativos) presentes en la intercara con el sustrato, siendo mayor la eficiencia de emisión de los puntos cuánticos a medida que se disminuye dicha concentración de centros de recombinación no radiativos.

Una de las limitaciones impuestas por el uso de sustratos grabados es el espesor de la capa espaciadora de GaAs que se puede crecer, estando ésta limitada tanto por el tamaño del motivo del grabado, como por el propio diseño del dispositivo. En este sentido, también se procedió a realizar un estudio de la eficiencia de emisión para puntos cuánticos crecidos a distintas distancias de la intercara con el sustrato (distintos espesores de la capa espaciadora). En la Fig. 4.14 se muestra la intensidad integrada de los picos de PL obtenidos en función del espesor de la capa espaciadora de GaAs ($\theta_{\text{GaAs}} = 3.5, 30, 70$ y 150 nm) para muestras crecidas

sobre ambos tipos de sustratos. En el proceso de preparación de la superficie de estas muestras, se utilizaron unos valores $t_H=10$ min y $t_H=45$ min.

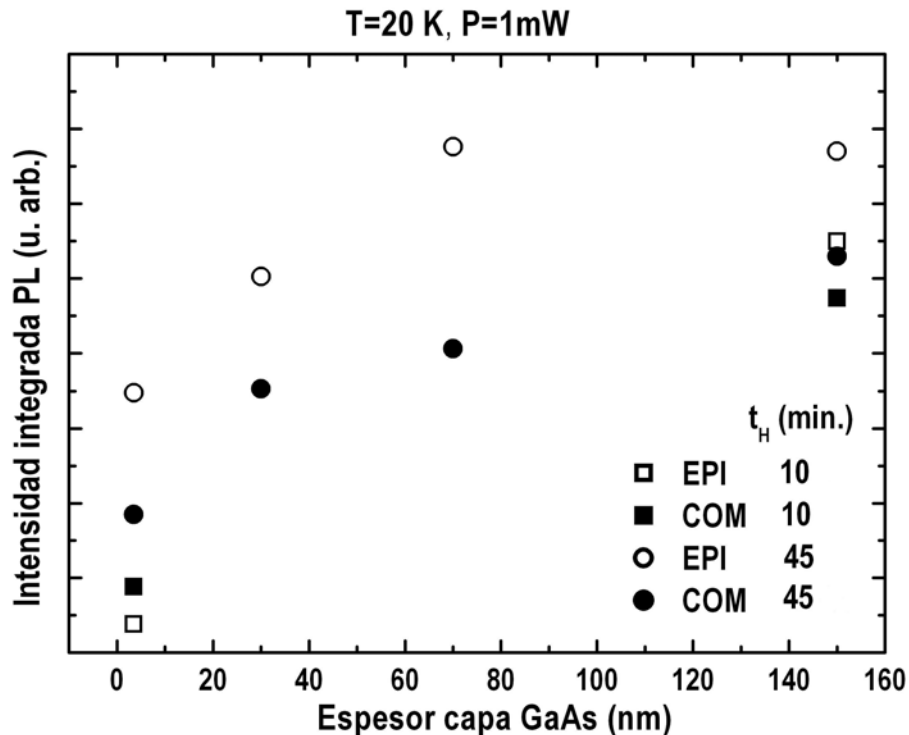


Fig. 4.14.- Intensidad integrada de los picos de PL obtenidos para distribuciones de puntos cuánticos crecidos sobre sustratos EPI (símbolos blancos) y sustratos COM (símbolos negros), en función de la distancia a la intercara con el sustrato ($\theta_{GaAs}=3.5$ nm, 30 nm, 70 nm y 150 nm.). Se representan los datos obtenidos para $t_H=10$ y $t_H=45$ min.

Analizando los resultados, se puede observar un incremento de la intensidad integrada de PL a medida que se aumenta el espesor de la capa espaciadora, esto es, a medida que se aumenta la distancia entre los puntos cuánticos y la intercara con el sustrato. Este efecto es debido a que al aumentar la distancia entre los puntos cuánticos y la intercara, la interacción entre los posibles defectos y/o contaminantes situados en la intercara y los puntos cuánticos disminuye, dando lugar de este modo a un aumento de la eficiencia de emisión, siendo mayor ésta cuanto mayor sea el valor de la capa espaciadora crecida. Conviene destacar que para un valor $t_H=10$ min, no se observa diferencia entre los resultados obtenidos para muestras crecidas sobre sustratos EPI y los obtenidos para muestras crecidas sobre sustratos COM, mientras que para un valor $t_H=45$ min, se observa un notable aumento de la eficiencia de emisión de los puntos cuánticos crecidos sobre sustratos EPI respecto a los puntos cuánticos crecidos sobre sustratos COM, para todos los espesores de capa espaciadora de GaAs estudiados. En concreto, se observa que para que pueda obtenerse la misma eficiencia de emisión en muestras

crecidas sobre sustratos EPI con un valor de la capa espaciadora $\theta_{\text{GaAs}}=3.5$ nm, es necesario crecer una capa espaciadora $\theta_{\text{GaAs}}=30$ nm cuando se utilizan sustratos COM.

Dada la compatibilidad del proceso de optimización que se acaba de presentar con el uso de sustratos grabados, los resultados presentados en este apartado [74] son de una relevancia notable, ya que permitirían elaborar distintas estrategias (dependiendo de la aplicación final) para la obtención de altas eficiencias de emisión en puntos cuánticos crecidos en proximidad a la superficie de partida. Según los resultados presentados, esto puede conseguirse utilizando tiempos largos de exposición de la superficie a un flujo de H (45 min) para puntos cuánticos situados a tan solo 3.5 nm de la intercara con el sustrato. Asimismo, también se ha observado que mediante el uso de sustratos EPI pueden conseguirse mayores eficiencias de emisión respecto al uso de sustratos COM, lo cual es atribuido a una mejor calidad cristalina de los primeros respecto de los segundos. Por otra parte, dado que en el rango de valores para t_H estudiados no se ha observado una saturación en la eficiencia de emisión de los puntos cuánticos, cabría esperar incluso una mayor eficiencia de emisión en los puntos cuánticos para valores $t_H > 45$ min que las mostradas en la Fig. 4.12.

4.2.3.- Crecimiento de InAs sobre sustratos de GaAs(001). Influencia de las condiciones de crecimiento.

El desarrollo del proceso de fabricación propuesto en esta tesis consiste en conseguir la formación de puntos cuánticos de InAs únicamente en aquellos lugares impuestos por los motivos del grabado del sustrato. Para ello, además de mantener una superficie plana entre los motivos del grabado, resulta indispensable depositar espesores de InAs inferiores al valor crítico a partir del cual tendría lugar la formación de puntos cuánticos auto-ensamblados en una superficie plana. Conviene recordar que nuestro último objetivo, como futura aplicación del proceso presentado en este trabajo, será colocar un punto cuántico de InAs en un lugar concreto dentro de una cavidad fotónica que tiene un área aproximada de $1 \mu\text{m}^2$. Las densidades de los puntos cuánticos auto-ensamblados obtenidos, aunque depende de las condiciones de crecimiento, varían entre 10^9 y 10^{10} cm^{-2} . Esto significa que habrá entre 10 y 100 puntos cuánticos por μm^2 entre motivos del grabado si alcanzáramos este espesor crítico. Por ello, es preciso conocer los procesos de incorporación/desorción del InAs en la superficie, así como la cinética del proceso de formación de puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs en superficies de GaAs(001) en función de las condiciones de crecimiento utilizadas, para poder precisar con la máxima exactitud posible la cantidad de InAs incorporado en dicha superficie, así como las

condiciones ideales para el crecimiento del InAs en sustratos grabados de GaAs(001). Para el caso del sistema InAs/GaAs(001), en la literatura pueden encontrarse numerosos trabajos en los que se estudia detalladamente la influencia de la temperatura de crecimiento (temperatura de sustrato) [86,87], velocidad de crecimiento [88,89] y presión de As [80,90,91] en el proceso de formación de los puntos cuánticos, encontrándose una fuerte dependencia de los procesos de incorporación/desorción, así como la cinética del InAs sobre la superficie, con estos parámetros.

En los estudios publicados sobre la dependencia de la cinética del crecimiento de InAs con la temperatura del sustrato, se ha encontrado que la longitud de difusión del In sobre superficies de GaAs(001) aumenta considerablemente a medida que aumentamos la temperatura del sustrato, dando lugar así tanto a una reducción en la densidad de los puntos cuánticos obtenidos, como un aumento en el tamaño de éstos [87]. Por otra parte, también se ha observado experimentalmente que los procesos de desorción de InAs en la superficie aumentan a medida que se aumenta la temperatura para unas condiciones de crecimiento dadas [80]. Además, un aumento de la temperatura implicaría también un aumento de los procesos de interdifusión entre los átomos de In depositados y los átomos de Ga del sustrato, así como de los procesos de segregación de In durante el proceso de recubrimiento del InAs con una capa de GaAs ("capping") [92]. Esto conduciría por un lado a un aumento de volumen del punto cuántico finalmente obtenido respecto al volumen correspondiente a un punto cuántico crecido en unas condiciones en las que no tuvieran lugar tales procesos de interdifusión In-Ga. Dichos procesos de interdifusión favorecerían un aumento en la concentración de átomos de Ga en la composición de la capa mojanete obtenida en el proceso de formación de los puntos cuánticos, la cual estaría compuesta por una aleación de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$. Dado que esta aleación presenta un menor desacople en su parámetro de red respecto al sustrato (GaAs) que la presentada por el InAs, también se observa un aumento en el espesor crítico requerido para la formación de los puntos cuánticos, esto es, se retrasa la formación de los puntos cuánticos respecto al caso en el que no tuvieran lugar los procesos de interdifusión, en cuyo caso esta capa mojanete estaría compuesta fundamentalmente de InAs.

Se han publicado trabajos en los que se ha demostrado que una disminución en la velocidad de crecimiento del In se traduce en un aumento de la longitud de difusión de dicho elemento [89,93]. En concreto, Alloing et al. [93] demuestran que la densidad de puntos cuánticos obtenida puede reducirse de $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ hasta valores de $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ cuando la velocidad de crecimiento se reduce de 0.16 ML/s hasta 0.0012 ML/s. En general, estos efectos están relacionados con las limitaciones cinéticas para que tengan lugar los procesos de difusión

e incorporación de los átomos de In sobre las superficies de GaAs(001), las cuales quedan reducidas al utilizar velocidades más bajas de crecimiento de InAs, favoreciendo de este modo un crecimiento de los puntos cuánticos más próximo al equilibrio termodinámico del sistema [94]. Por otra parte, Heyn et al. [88,95] también observaron un aumento en los procesos de interdifusión entre los átomos de In y los átomos de Ga del sustrato a medida que se disminuye la velocidad de crecimiento del In para una temperatura de sustrato dada.

Otro de los parámetros que afectan a la longitud de difusión de los átomos de In sobre la superficie de sustratos de GaAs(001) es la presión de As suministrada durante el crecimiento del InAs. En este sentido, se ha demostrado que variando la presión de As puede variarse también tanto la densidad como el tamaño de los puntos cuánticos obtenidos, en concreto, a menor presión de As, se obtiene una menor densidad y un mayor tamaño de puntos cuánticos [96,97]. En un contexto general, en el crecimiento mediante la técnica de MBE de materiales semiconductores compuestos III-V y basados en As, se ha demostrado que la presión del elemento del grupo V sobre la superficie afecta a los procesos de migración superficial del elemento del grupo III [90,91]. En concreto, se ha observado experimentalmente que disminuyendo la presión de As se aumenta la longitud de difusión de los átomos del grupo III y viceversa. Obviamente, en el caso del sistema InAs/GaAs(001) utilizado en este trabajo, el aumento de la longitud de difusión al disminuir la presión de As es atribuido a una disminución de la probabilidad para que un átomo de In que esté migrando sobre la superficie se incorpore al cristal, al enlazarse químicamente con los átomos de As que están disponibles en la superficie del mismo. Además de estos efectos, un cambio en la presión de As sobre la superficie podría inducir cambios en la reconstrucción superficial, afectando pues al proceso de formación de los puntos cuánticos (balance energético) y por tanto a la distribución de nanoestructuras obtenida. En principio, tanto las limitaciones cinéticas como el estado de equilibrio termodinámico del sistema, ambos dependientes de las condiciones de crecimiento utilizadas, pueden determinar en última instancia tanto el tamaño como la distribución de los puntos cuánticos.

Como es bien conocido, trasladar los parámetros de presión de haz equivalente y T_s de un reactor MBE a otro, no es algo trivial, ya que los valores de estas magnitudes dependen críticamente de los parámetros geométricos de cada reactor, así como de las características de la sonda de medida utilizada. Por ello, con el objetivo de elegir las condiciones de crecimiento más adecuadas para obtener selectividad en el crecimiento de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001) en nuestro sistema experimental, se realizó un estudio de la cinética de

incorporación/desorción del InAs sobre superficies de GaAs(001), tal y como se detalla en el siguiente apartado.

4.2.3.1.- Estudio experimental de la cinética de incorporación/desorción de InAs sobre superficies de GaAs(001).

Para realizar con éxito el crecimiento sobre sustratos grabados, sería deseable aumentar tanto como fuera posible la longitud de difusión superficial de los átomos de In, para que cualquier átomo de In que llegara a la superficie pudiera alcanzar los lugares de mínimo potencial químico (motivos del grabado) antes de su incorporación a la red. En este sentido, las condiciones de crecimiento ideales serían aquellas en las que utilizáramos bajas presiones de As, bajas velocidades de crecimiento de InAs y temperaturas de sustrato lo más altas posibles, respetando siempre las limitaciones impuestas por el hecho de utilizar sustratos grabados ($T_s \leq 500$ °C) [30]. Por ello, se procedió a realizar un estudio de la cinética de incorporación/desorción del In sobre superficies de GaAs(001) en función de las condiciones de crecimiento utilizadas haciendo uso de la técnica de caracterización *in-situ* RHEED, la cual nos permite conocer la evolución de la morfología de la superficie a lo largo del proceso de crecimiento. Para ello, se realizaron distintos experimentos en los que se crecieron puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs (con un espesor crítico θ_c) sobre sustratos de GaAs(001) variando la presión de As₄ (2×10^{-7} Torr \leq BEP(As₄) \leq 1.5×10^{-6} Torr) y la temperatura del sustrato (430 °C \leq $T_s \leq$ 530 °C). Una vez formados los puntos cuánticos, para estudiar la estabilidad de éstos bajo las condiciones de trabajo utilizadas, se realizó el estudio del proceso de desorción de In de dichos puntos cuánticos en cada caso. Para ello, una vez finalizado el crecimiento de los puntos cuánticos, se mantuvo la temperatura de sustrato y la presión de As₄ constante hasta la completa desaparición de éstos. Paralelamente, también se llevó a cabo un estudio de los procesos de incorporación/desorción del InAs en las fases iniciales del crecimiento de éste sobre la superficie del sustrato. En todos los experimentos realizados se mantuvo una velocidad de crecimiento para el In, $rg_{In}=0.05$ ML/s.

Los patrones de difracción RHEED obtenidos durante los experimentos fueron registrados en un ordenador mediante un sistema de adquisición de datos. Para el análisis de los mismos se hizo uso de un software diseñado y elaborado en el grupo MBE del Instituto de Microelectrónica de Madrid.

En la parte inferior de la Fig. 4.15 se muestra la secuencia de los patrones de difracción RHEED en el azimut $[\bar{1}\bar{1}0]$ obtenidos a lo largo de todo el proceso de formación/desorción de puntos cuánticos para una temperatura de sustrato $T_S=510\text{ }^{\circ}\text{C}$, y una presión $\text{BEP}(\text{As}_4)=1.5 \times 10^{-6}$ Torr. Estos patrones de difracción RHEED corresponden a: I) una superficie de GaAs(001)-2x4 estabilizada en As antes de comenzar a depositar In; II) la superficie en el momento en el que se comienza a depositar In; III) la superficie sobre la que se ha depositado el espesor crítico ($\theta=\theta_c$) de In para la formación de puntos cuánticos auto-ensamblados (definición de rasgos 3D en RHEED); IV) la superficie justo en el momento en el que se cierra la célula de In (rasgos 3D en RHEED claramente visibles); V) la superficie una vez que han desaparecido los núcleos 3D después de la completa desorción de éstos.

Para realizar el análisis de la evolución de estos patrones de difracción, integraremos la intensidad de señal en dicho patrón de difracción colectada en la región donde se observa el haz especular y en la región donde se observa un punto de difracción asociado a la aparición de núcleos 3D sobre la superficie a lo largo de todo el proceso. La evolución de la intensidad de señal colectada en cada una de estas regiones se muestra en la parte superior de la Fig. 4.15, donde pueden distinguirse básicamente tres regiones: i) formación de puntos cuánticos en un tiempo " t_c " (región comprendida entre los puntos II-III); ii) desaparición de núcleos 3D en un tiempo " t_d " (región comprendida entre los puntos IV-V); iii) recuperación de una superficie plana una vez desorbidos los núcleos 3D (región desde el punto V en adelante).

Para la medida del tiempo necesario de crecimiento de InAs para que tenga lugar la formación de los puntos cuánticos (t_c), se contabiliza el tiempo transcurrido desde que se abre la célula de In hasta que la intensidad del haz especular es igual a la intensidad del punto 3D asociado a la formación de puntos cuánticos sobre la superficie. Para la medida del tiempo de desorción de los puntos cuánticos (t_d), se contabiliza el tiempo transcurrido desde que se cierra la célula de In hasta que la intensidad del punto 3D es igual a la del especular. La variación de los tiempos " t_c " y " t_d " en función de las condiciones de crecimiento utilizadas, nos dará información de la cinética de formación y desorción de los puntos cuánticos de InAs sobre superficies de GaAs(001).

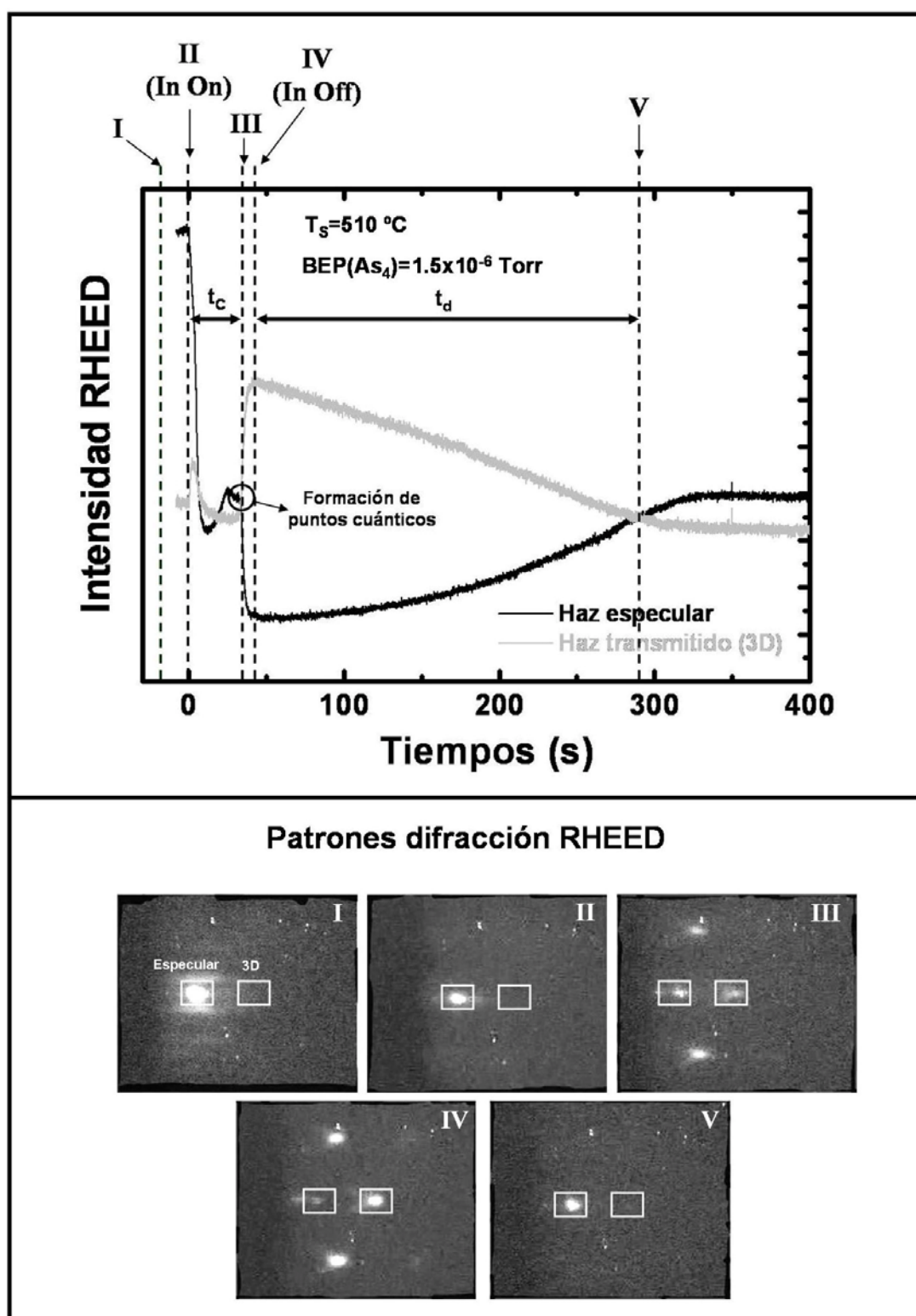


Fig. 4.15.- Parte superior: representación de la evolución de la intensidad de señal colectada en las áreas correspondientes al haz especular y al punto 3D en el patrón difracción RHEED a lo largo del proceso de formación/desorción de puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs sobre sustratos de GaAs(001). Parte inferior: secuencia de los patrones de difracción RHEED obtenidos a lo largo de este proceso en el azimut $[\bar{1}10]$. Estos resultados han sido obtenidos para una temperatura de sustrato $T_s = 510^\circ\text{C}$ y una presión $\text{BEP}(\text{As}_4) = 1.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$.

4.2.3.1.1.- Estudio de la cinética de incorporación de InAs sobre la superficie.

El tiempo " t_c " (tiempo que se mantiene la célula de In abierta hasta la formación de puntos cuánticos auto-ensamblados) nos aportará información fundamentalmente sobre el proceso de incorporación del InAs sobre la superficie del sustrato, el cual dependerá de las condiciones de crecimiento utilizadas. En la Fig. 4.16 se muestra la evolución de dicho tiempo (t_c) en función de la temperatura del sustrato para distintos valores de presión de As_4 .

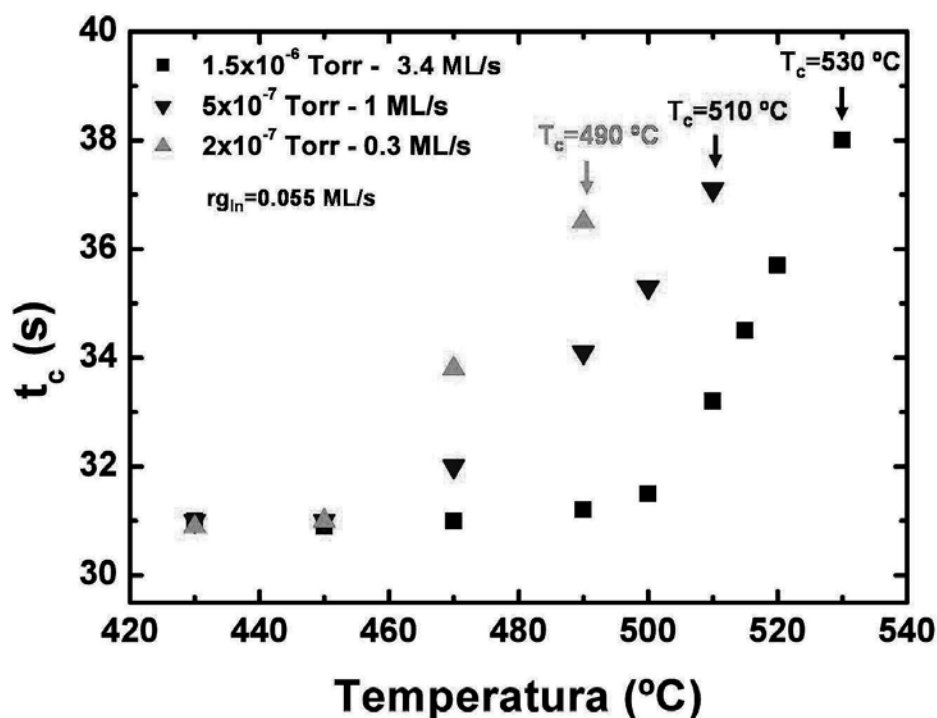


Fig. 4.16.- Representación del tiempo de formación de puntos cuánticos de InAs (t_c) sobre una superficie de GaAs(001) en función de la temperatura del sustrato para distintos valores BEP de As_4 (2×10^{-7} Torr - 1.5×10^{-6} Torr).

En esta figura podemos observar cómo a medida que aumentamos la temperatura del sustrato, tenemos un aumento del tiempo requerido para la formación de los puntos cuánticos auto-ensamblados, observándose para cada uno de los valores de presión de As_4 , una temperatura de corte (T_c) distinta, a partir de la cual no tenemos formación de dichos puntos cuánticos. Esto es, al aumentar la temperatura del sustrato, es necesario suministrar mayor cantidad de In sobre la superficie para llegar a depositar el espesor crítico de In necesario para que tenga lugar la formación de los puntos cuánticos. Este aumento puede ser debido fundamentalmente a dos factores claramente diferenciados: i) procesos de desorción de In sobre la superficie (mayoritariamente para $T_s > 500$ °C) ; ii) procesos de interdifusión entre los átomos de In depositados y los átomos de Ga del sustrato, lo que disminuiría el desacoplo del

parámetro de red respecto al sustrato ($T_S > 470^\circ\text{C}$), aumentando de este modo el espesor crítico necesario para la formación de puntos cuánticos auto-ensamblados [80]. Ambos factores muestran una fuerte dependencia con la temperatura, aumentando tanto los procesos de desorción como los procesos de interdifusión a medida que se aumenta la temperatura del sustrato. En la Fig. 4.16 puede observarse cómo a medida que aumentamos la presión de As_4 , la temperatura T_c se desplaza hacia valores mayores, a la vez que “ t_c ” se mantiene constante hasta temperaturas más elevadas. En particular, aumentando el valor BEP(As_4) desde un valor de 2×10^{-7} Torr hasta un valor de 1.5×10^{-6} Torr, ambos valores correspondientes a un flujo de As equivalente a 0.3 ML/s y 3.4 ML/s respectivamente, pasamos de tener un valor $t_c = 36.5$ s a tener un valor $t_c = 31.2$ s para una temperatura $T_S = 490^\circ\text{C}$. Este efecto puede verse más claramente en la Fig. 4.17 donde se representa el valor de “ t_c ” en función de la presión de As_4 utilizada para distintos valores de la temperatura del sustrato. En concreto, se observa que para $T_S \leq 450^\circ\text{C}$ desaparecen los procesos de desorción de In de la superficie, obteniéndose que el valor de “ t_c ” es independiente de la presión de As_4 utilizada.

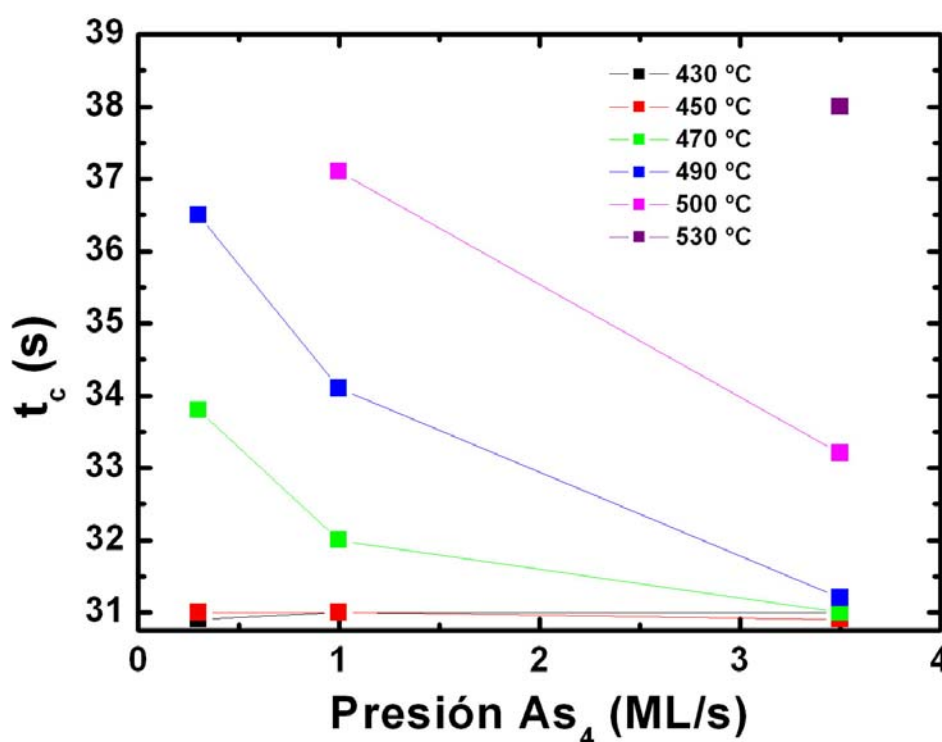


Fig. 4.17.- Representación del tiempo de formación de puntos cuánticos de InAs (t_c) sobre una superficie de GaAs(001) en función de la presión de As_4 suministrada sobre la superficie, para distintos valores de la temperatura de sustrato (430 – 530 °C).

Como puede observarse en la Fig. 4.16, para valores BEP de As_4 iguales o inferiores a 5×10^{-7} Torr, cualquier pequeño cambio en la presión de As_4 provoca apreciables variaciones en la temperatura de corte, esto es, en la temperatura a partir de la cual, debido a la elevada desorción de In de la superficie, no tiene lugar la formación de puntos cuánticos para la velocidad de crecimiento del In utilizada (0.055 ML/s), así como variaciones apreciables en t_c . Por el contrario, para valores BEP de As_4 iguales o superiores a 1.5×10^{-6} Torr, las condiciones de trabajo son mucho más estables, ya que pequeños cambios en la presión de As_4 no conlleva una variación tan brusca de la temperatura de corte.

4.2.3.1.2.- Estudio de la cinética de desorción de InAs de la superficie.

Una vez formados los puntos cuánticos sobre la superficie, será importante conocer la estabilidad de éstos a lo largo del tiempo para las condiciones de crecimiento utilizadas. Esto puede estudiarse experimentalmente mediante la medida del tiempo de desorción de éstos (t_d) en función de dichas condiciones de crecimiento. En este sentido, en la Fig. 4.18 se representa t_d en función de la temperatura del sustrato (T_s) para distintos valores de presión de As_4 sobre la superficie.

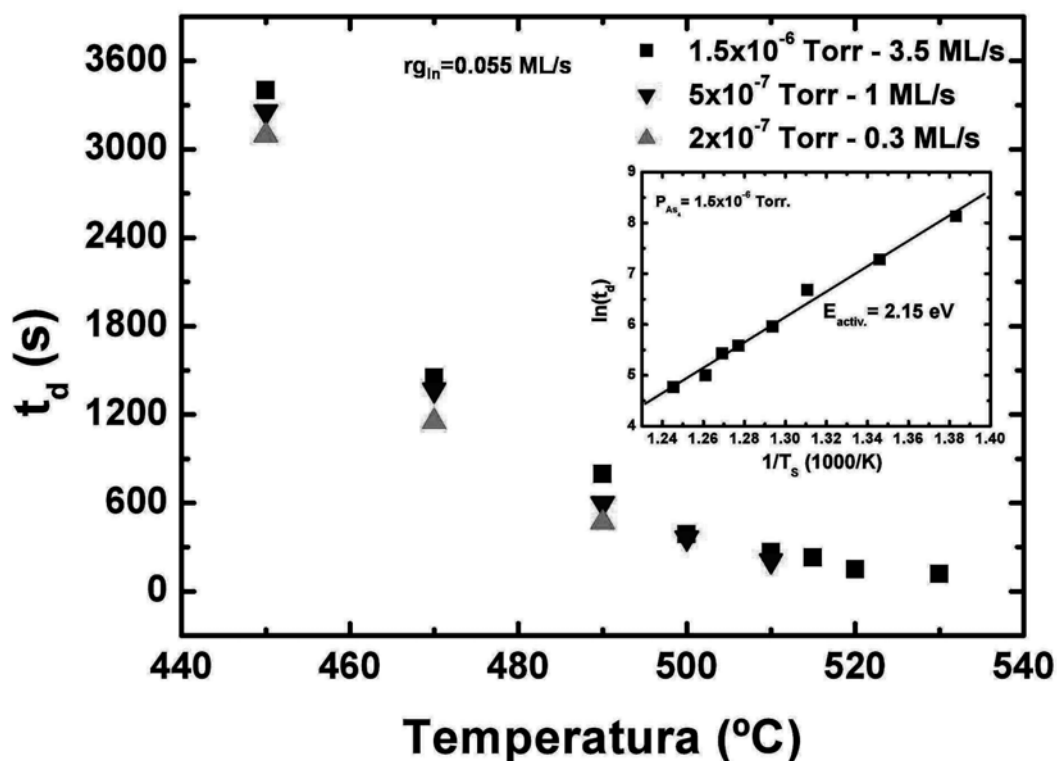


Fig. 4.18.- Representación del tiempo de desorción (t_d) de puntos cuánticos de InAs sobre una superficie de GaAs(001) en función de la temperatura del sustrato para distintos valores BEP de As_4 (2×10^{-7} Torr - 1.5×10^{-6} Torr). En la inserción se muestra una representación de tipo Arrhenius de t_d para el cálculo de la energía de activación del proceso de desorción de puntos cuánticos para un valor $\text{BEP}(\text{As}_4) = 1.5 \times 10^{-6}$ Torr.

Como puede observarse en esta figura, a medida que se aumenta la temperatura del sustrato, el tiempo de desorción disminuye. Esto es, los puntos cuánticos son menos estables a medida que aumentamos la temperatura. En concreto, para una presión de As_4 de 1.5×10^{-6} Torr, el tiempo de desorción varía desde un valor de unos 3400 s hasta apenas 118 s para un intervalo de temperaturas desde 450 °C hasta 530 °C. Estos datos experimentales muestran un comportamiento de tipo Arrhenius con la temperatura, típico de un proceso térmicamente activado, con un valor en la energía de activación de 2.15 eV (caso $\text{BEP}(\text{As}_4) = 1.5 \times 10^{-6}$ Torr). Heyn et al. [98] encontraron un valor para la energía de activación en el proceso de desorción de los puntos cuánticos de 3.2 eV, cuando ésta se lleva a cabo en ausencia de un flujo de As_4 . Por otra parte, nuestros resultados muestran que al aumentar la presión de As_4 , el tiempo necesario para la completa desorción de los puntos cuánticos aumenta también, esto es, los puntos cuánticos son estables durante más tiempo a medida que se va aumentando la presión de As_4 aplicada sobre ellos. Para el estudio del proceso de desorción del InAs de la capa 2D formada sobre el sustrato en las etapas iniciales del crecimiento, se depositó una capa de InAs de un espesor igual a 1 ML en un tiempo " t_{2D} ". Una vez crecida esta capa 2D de InAs, se mantuvo la superficie expuesta a distintas presiones de As_4 para distintos valores de la temperatura de sustrato durante un tiempo " t_a ". A continuación se procedió a crecer de nuevo InAs durante un tiempo " t_r " hasta alcanzar el espesor crítico, con la consecuente formación de puntos cuánticos sobre la superficie. En la parte superior de la Fig. 4.19 se muestra la evolución de la intensidad RHEED en las dos áreas marcadas, en la secuencia de los patrones de difracción RHEED mostrados en la parte inferior de la figura, tomados en el azimut $[\bar{1}\bar{1}0]$, para una temperatura de sustrato $T_s = 510$ °C y una presión de As_4 , $\text{BEP}(\text{As}_4) = 1.5 \times 10^{-6}$ Torr. En la evolución de la intensidad RHEED a lo largo del tiempo pueden distinguirse tres regiones básicamente (ver gráfica en la Fig. 4.19): i) crecimiento de 1 ML de InAs en un tiempo " t_{2D} " (región comprendida entre los puntos II-III); ii) la superficie se mantiene en las mismas condiciones temperatura y presión de As_4 que las utilizadas durante el proceso de crecimiento del InAs durante un tiempo " t_a " (región comprendida entre los puntos III-V); iii) crecimiento de InAs durante un tiempo " t_r " hasta alcanzar el espesor crítico para la formación de puntos cuánticos (región comprendida entre los puntos V-VI). Los patrones de difracción RHEED mostrados en la parte inferior de la Fig. 4.14 se corresponden con: I) una superficie de GaAs(001)-2x4 estabilizada en As antes de comenzar a depositar InAs; III) la superficie después de depositar 1 ML de InAs; IV) la superficie después de depositar 1 ML de InAs y realizar una espera de 370 s bajo un flujo de As_4 ($\text{BEP}(\text{As}_4) = 1.5 \times 10^{-6}$ Torr); VI) la superficie después de depositar 1.1 ML de InAs hasta llegar al

espesor crítico (θ_c) para la formación de puntos cuántico de InAs auto-ensamblados (rasgos 3D en RHEED).

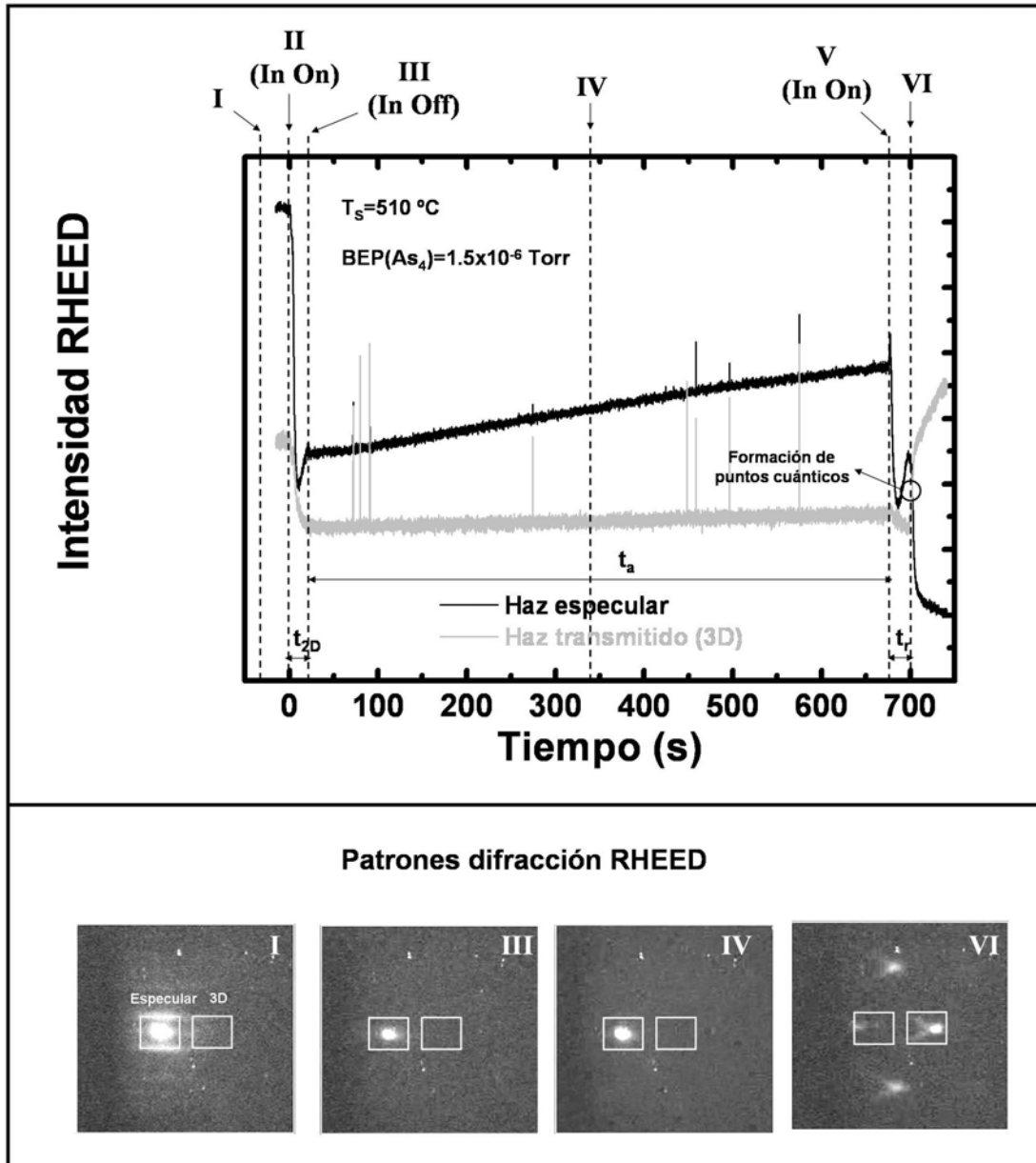


Fig. 4.19.- En la parte superior de la figura se representa la evolución de la intensidad registrada en las áreas correspondientes al haz especular y al punto 3D en el patrón difracción RHEED. En la parte inferior, se muestra la secuencia de los patrones de difracción RHEED obtenidos a lo largo del proceso de crecimiento/desorción de InAs sobre una superficie de GaAs(001) en el azimut $[\bar{1}\bar{1}0]$, para una temperatura de sustrato $T_s=510^\circ\text{C}$ y un valor $\text{BEP}(\text{As}_4)=1.5 \times 10^{-6}$ Torr.

A partir de los valores experimentales obtenidos (t_{2D} , t_a y t_f) se puede realizar el cálculo de la velocidad de desorción del In sobre la superficie según la expresión 4.13, una vez conocido el valor t_c para las distintas condiciones de crecimiento, obtenido de los experimentos presentados en el apartado anterior.

$$v_{desorción\ 2D} = \frac{[t_r - (t_c - t_{2D})] \cdot F_{IN}}{t_a} \quad (4.13)$$

donde F_{IN} es la velocidad de crecimiento del InAs.

En la Fig. 4.20 se muestra la velocidad de desorción del InAs de una capa 2D obtenida en función de la temperatura del sustrato para distintos flujos de As_4 sobre la superficie (distintos valores BEP de As_4).

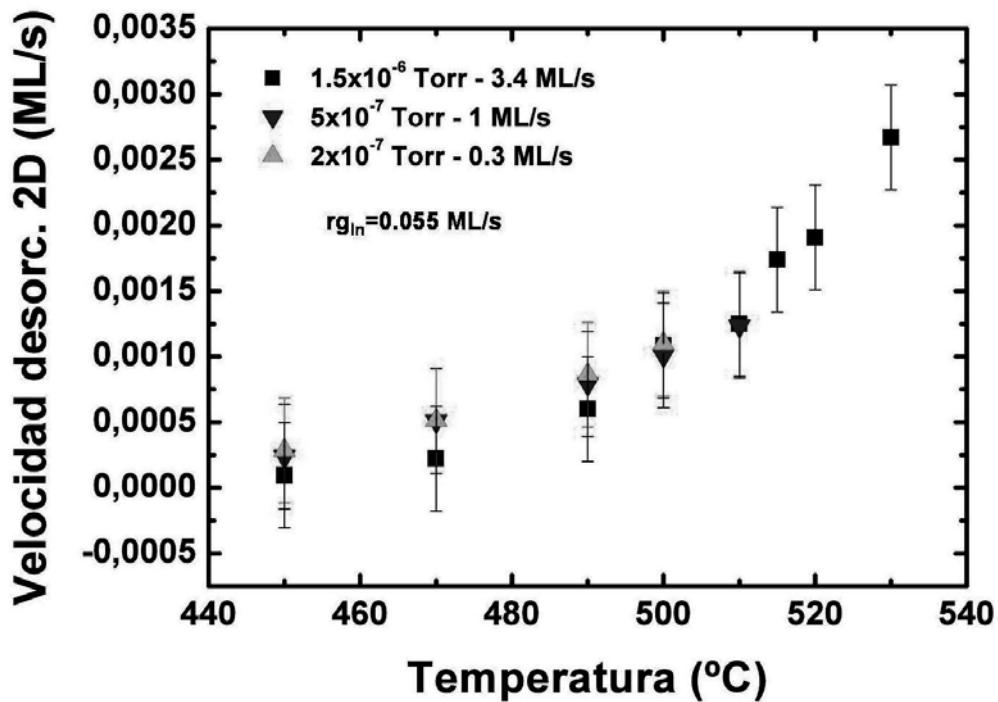


Fig. 4.20.- Representación de la velocidad de desorción de InAs de una capa 2D crecida sobre una superficie de GaAs(001) en función de la temperatura del sustrato para distintos valores de presión de As_4 (2×10^{-7} Torr - 1.5×10^{-6} Torr).

Como se puede observar en la Fig. 4.20, la velocidad de desorción del InAs aumenta a medida que se aumenta la temperatura del sustrato para todo el rango de presiones de As_4 estudiado. Según estos resultados, se observa una cinética de desorción similar para todos los valores BEP de As_4 estudiados, al contrario que para el caso en el que se estudiaban los procesos de desorción del InAs de los puntos cuánticos. Esto quiere decir que los átomos de In incorporados en la capa 2D (capa mojante o *wetting layer*), formada en las primeras fases del crecimiento del InAs, están más ligados al sustrato de GaAs(001), predominando los enlaces

tipo In(Ga)As en comparación con los átomos de In incorporados en los puntos cuánticos cuánticos, en los que predominan los enlaces tipo InAs.

Considerando una cinética de desorción constante, 1 ML de InAs se desorberá totalmente en 10416 s para $T_s=450$ °C, mientras que para $T_s=530$ °C este tiempo sería de 374 s. Esto quiere decir que una vez que se ha depositado el In sobre la superficie del sustrato de GaAs(001), el tiempo que se puede mantener la superficie a una temperatura dada para un flujo de As_4 dado, no es ilimitado, estando condicionado éste por los procesos de desorción de In de la superficie.

Heyn et al. [98] proponen que el proceso de desorción de InAs de la capa mojanter o *wetting layer* tiene una energía de activación mayor que el proceso de desorción de InAs en los puntos cuánticos. Esta diferencia en la cinética de desorción del InAs es cualitativamente similar a la observada en los experimentos mostrados en este apartado, y es atribuida principalmente a la mayor interacción química entre el InAs en la capa mojanter (formada en las primeras fases del crecimiento de los puntos cuánticos) y el GaAs del sustrato, respecto al InAs en los puntos cuánticos. En cualquier caso, se ha comprobado experimentalmente que tanto la temperatura de sustrato como la presión de As_4 utilizados durante el proceso de crecimiento de InAs determinan los procesos de incorporación/desorción de los átomos de In sobre la superficie de sustratos de GaAs(001), así como los procesos de desorción de los puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs.

Durante el proceso de crecimiento de InAs sobre sustratos grabados, para evitar la formación de puntos cuánticos auto-ensamblados sobre la superficie en otros lugares distintos de los marcados por los motivos del grabado, se procederá a crecer un espesor de InAs inferior al espesor crítico (θ_c), al cual tiene lugar la formación de dichos puntos cuánticos auto-ensamblados. Con el objetivo de favorecer los procesos de migración superficial de los átomos de In depositados hacia el interior de los motivos del grabado, sería interesante mantener durante el mayor tiempo posible, las mismas condiciones experimentales que las utilizadas durante el proceso de crecimiento del InAs. Este tiempo, para unas condiciones de temperatura de sustrato y presión de As_4 dadas, se encuentra limitado por la cinética de los procesos de desorción de InAs de la capa mojanter o *wetting layer* formada sobre la superficie y por la cinética de desorción de los puntos cuánticos formados en el interior de los motivos del grabado (suponiendo una cinética de desorción similar en éstos que la encontrada en puntos cuánticos de InAs auto-ensamblados). Se ha observado que dicha cinética de desorción de InAs de la capa

mojante y/o de los puntos cuánticos es más rápida cuanto mayor sea la temperatura de sustrato (para una presión de As_4 dada) o cuanto menor sea la presión de As_4 (para una temperatura de sustrato dada). Por todo ello, en base a los estudios realizados en este apartado, resulta de crucial importancia optimizar las condiciones de temperatura de sustrato y presión de As_4 , así como los tiempos de espera en cada una de las fases del crecimiento, cuando se proceda a realizar dicho crecimiento de InAs sobre sustratos grabados, tal y como se indica en el siguiente apartado.

4.3.- Resultados experimentales sobre sustratos con grabado.

En la literatura pueden encontrarse numerosos trabajos para conseguir controlar los lugares de formación de puntos cuánticos de InAs mediante diversas técnicas de litografía (bombardeo mediante haz focalizado de iones, litografía por haz de electrones, litografía óptica, litografía de oxidación local mediante AFM, litografía mediante STM) sobre superficies de GaAs(001) [21,29,65,99-109] y GaAs(111)B [110]. Se han conseguido grandes logros en cuanto al control en los lugares de formación de las nanoestructuras se refiere, sin embargo, no son tantos los trabajos en los que se demuestra que las nanoestructuras conseguidas sean buenas candidatas para la aplicación de éstas en dispositivos opto-electrónicos, debido fundamentalmente a bajas eficiencias de emisión, falta de control en el tamaño del punto cuántico y un bajo control en el número de puntos cuánticos formados en cada motivo.

No obstante, entre todos los trabajos publicados hasta la fecha basados en el sistema InAs/GaAs caben destacar por la relevancia de los resultados conseguidos con el objetivo de una futura integración factible en dispositivos, aquéllos en los que además de un control en los lugares de formación de los puntos cuánticos, también se han logrado buenas propiedades ópticas en puntos cuánticos aislados mediante la fabricación de sustratos grabados utilizando técnicas de foto-litografía [111] y/o litografía por haz de electrones [65,110,112]. P. Atkinson et al. [65] consiguen un alto grado de control en el posicionamiento de puntos cuánticos aislados con periodicidades de hasta 10 μm mediante la técnica de litografía por haz de electrones, obteniendo emisión óptica de puntos cuánticos aislados en cada uno de los motivos del grabado. No obstante, mediante la técnica propuesta no son capaces de controlar el número de puntos cuánticos formados en cada uno de los motivos, obteniendo estadísticamente dos puntos cuánticos en el 60% de los motivos y un solo punto cuántico en el 40%. Esta dispersión es atribuida a la evolución incontrolada de los motivos iniciales después de realizar una exposición

de la superficie a un flujo de Ga (8 ML en total para la desorción del óxido de GaAs, ver apartado 4.2.1.2) y el crecimiento de una capa espaciadora de GaAs de 8 nm. Además, los resultados sobre la caracterización óptica de los puntos cuánticos obtenidos mediante micro-fotoluminiscencia muestran que la eficiencia de emisión de éstos es 10 veces menor que la obtenida para puntos cuánticos situados lejos de la intercara con el sustrato, asociado a la presencia de defectos y/o impurezas en la intercara con el sustrato, situada a tan solo 8 nm de los puntos cuánticos. C. Scheneider et al. [112] consiguen igualmente un alto grado de control en el posicionamiento de puntos cuánticos aislados con una periodicidad de hasta 1 μm entre puntos cuánticos mediante la técnica de litografía por haz de electrones, obteniendo para esta periodicidad un único punto cuántico en el 90% de los motivos del grabado, quedando el 10% sobre el total de agujeros desocupados. En sus resultados observan la posibilidad de obtener un único punto cuántico en el 100% de los motivos reduciendo la periodicidad de 1 μm a 0.1 μm . Esto es, observan una dependencia del número de puntos cuánticos obtenidos en cada uno de los motivos del grabado con la densidad de motivos definidos en el grabado. Al contrario que P. Atkinson et al., en este trabajo, para la desorción del óxido de GaAs de la superficie del sustrato utilizan un tratamiento con flujo de H. Quizás el aspecto más relevante de este trabajo reside en el desarrollo de un proceso tecnológico completo para la integración real de los puntos cuánticos aislados en dispositivos con un error en el posicionamiento de tan solo 50 nm. Aunque en sus resultados muestran la caracterización óptica mediante micro-fotoluminiscencia de cada uno de los puntos cuánticos aislados, no realizan un estudio comparativo de la eficiencia de emisión obtenida en éstos con la eficiencia de emisión de puntos cuánticos situados lejos de la intercara con el sustrato. Recientemente, P. Gallo et al. [110] han desarrollado un proceso tecnológico completo mediante el cual demuestran la posibilidad de integrar un punto cuántico en el interior de una microcavidad fotónica, con un alto grado de control en el posicionamiento y en el tamaño del punto cuántico (longitud de onda de emisión). El valor de la anchura a media altura del pico de emisión PL de los puntos cuánticos obtenidos es inferior a 10 meV, siendo el valor del pico de emisión obtenido por micro-fotoluminiscencia de un punto cuántico aislado inferior a 200 μeV .

Ya en el año 1999 Kohmoto et al. mostraron resultados sobre la obtención de puntos cuánticos de InAs con control en sus lugares de formación sobre superficies de GaAs(001) mediante litografía haciendo uso de un sistema STM [104]. En el año 2000 Hyon et al. mostraron resultados preliminares según los cuales demostraron la posibilidad de utilizar una punta de AFM para la obtención de puntos cuánticos de InAs con control en sus lugares de formación sobre sustratos de GaAs(001), mediante la fabricación directa (por incrustación de la punta en la

muestra) de un grabado sobre la superficie del sustrato [44]. Para lograr control el posicionamiento de los puntos cuánticos compatible con la obtención de altas eficiencias de emisión óptica, esta técnica resulta inadecuada, debido principalmente a la introducción de defectos en el cristal debido a la fuerte interacción entre la punta de AFM y el sustrato, y al bajo grado de reproducibilidad en los resultados obtenidos [113]. En el año 2004, H.Z. Song et al. y A. Hirai et al. demostraron que mediante la técnica de nanolitografía de oxidación local por AFM, utilizada para el desarrollo de este trabajo de tesis, podían obtenerse puntos cuánticos de InAs sobre sustratos de GaAs(001) [99] y de Ge sobre sustratos de Si(001) [114], con alta precisión y control en sus lugares de formación. En el año 2005, H.Z. Song et al. presentan resultados sobre la obtención de puntos cuánticos de InAs sobre sustratos de InP(001) con control en sus lugares de formación mediante la técnica de oxidación local por AFM [115]. En este mismo trabajo, los autores presentan, por primera vez, la caracterización óptica mediante microfotoluminiscencia de un punto cuántico aislado, obtenido haciendo uso de técnicas de litografía. En este trabajo de tesis, como se describirá a lo largo de este apartado, se ha conseguido controlar los lugares de formación de los puntos cuánticos de InAs sobre sustratos de GaAs(001), el número de puntos cuánticos formados en cada motivo del grabado, así como obtener alta eficiencia de emisión óptica en puntos cuánticos aislados de InAs sobre GaAs(001), hasta la fecha no reportada en la literatura mediante el uso de esta técnica litográfica. Estos resultados permitirían, en principio, la integración de los puntos cuánticos obtenidos en dispositivos tales como emisores de fotones individuales.

En este apartado se validarán los procesos optimizados en el apartado anterior sobre sustratos grabados. Para ello, se presentarán los resultados obtenidos con el objetivo de conseguir puntos cuánticos de InAs con control en su lugar de formación y alta eficiencia de emisión óptica: i) estudio sobre la evolución de los motivos del grabado después de aplicar sobre ellos los procesos previamente optimizados; ii) estudio de los procesos de nucleación del InAs sobre sustratos grabados; iii) Caracterización óptica de un punto cuántico aislado mediante micro-fotoluminiscencia.

4.3.1.- Estudio sobre la evolución de los motivos del grabado en el proceso de preparación de la superficie para el crecimiento de InAs.

Las superficies de materiales III-V grabadas pueden evolucionar de manera más o menos acusada dependiendo, fundamentalmente, de las condiciones de temperatura de

sustrato y presión de As_4 utilizadas. En la literatura pueden encontrarse diversos trabajos en los que se observan evidencias experimentales que demuestran la existencia de procesos de desorción tanto de As como de Ga en superficies de GaAs(001) [116], y en superficies de GaAs(110) [117], cuando éstas son expuestas a un flujo de H. Estos procesos de desorción están inducidos por la formación tanto de enlaces del tipo Ga-H como As-H, los cuáles pueden tener lugar a la temperatura de trabajo utilizada durante el tratamiento con H ($T_S=450^\circ\text{C}$) llevado a cabo en nuestro proceso de preparación de la superficie. En este sentido, conocer la evolución de los motivos de nuestro grabado después de cada uno de los procesos llevados a cabo antes del crecimiento de InAs, resulta crucial para entender posteriormente los procesos de nucleación del InAs sobre la superficie grabada, ya que tanto la forma de los motivos, como la evolución de facetas de un tipo claramente definido en el interior de estos motivos (terminadas en Ga (tipo A) o As (tipo B)), determinarán los resultados obtenidos.

Los sustratos grabados, una vez realizado el ataque selectivo con HF e introducida la muestra en el reactor de MBE fueron expuestos a un flujo de H ($P_H=1\times 10^{-5}$ Torr) durante 30 minutos. Simultáneamente se suministra un flujo de As_4 a la superficie para evitar la formación de gotas de Ga y por lo tanto la degradación de la superficie entre los motivos.

Para conocer la influencia del crecimiento de la capa espaciadora entre el sustrato y las nanoestructuras, el estudio se ha realizado en muestras con y sin capa espaciadora. Esta capa espaciadora consiste en 7 nm de GaAs crecido por ALMBE a $T_S=450^\circ\text{C}$.

Antes de sacar la muestra del reactor para ser caracterizada por AFM, ésta es sometida a un tratamiento térmico que consiste en subir la potencia de caldeo del sustrato a la correspondiente a 500°C y esperar 5 minutos mientras se aplica un flujo de As_4 ($\text{BEP}(\text{As}_4)=5\times 10^{-7}$ Torr) sobre la superficie. Este paso sería el previo a la deposición de InAs cuando ésta se llevara a cabo. De esta manera, la superficie a caracterizar sería idéntica a la que exista justo antes de iniciarse el proceso de nucleación del InAs.

Para realizar este estudio, se utilizaron sustratos grabados en los que se habían definido tanto matrices de estructuras de óxido simple como de estructuras de óxido doble, de modo que para realizar el análisis de los resultados obtenidos, distinguiremos entre motivos (agujeros) de estructura doble y motivos de estructura simple. A modo de recordatorio, en la Fig. 4.21 se ilustra el perfil típico de cada uno de estos tipos de motivos obtenidos después de realizar el ataque selectivo con HF sobre las estructuras de óxido inicialmente fabricadas, los cuales denominaremos de ahora en adelante como “motivos de estructura simple” y “motivos de estructura doble”.

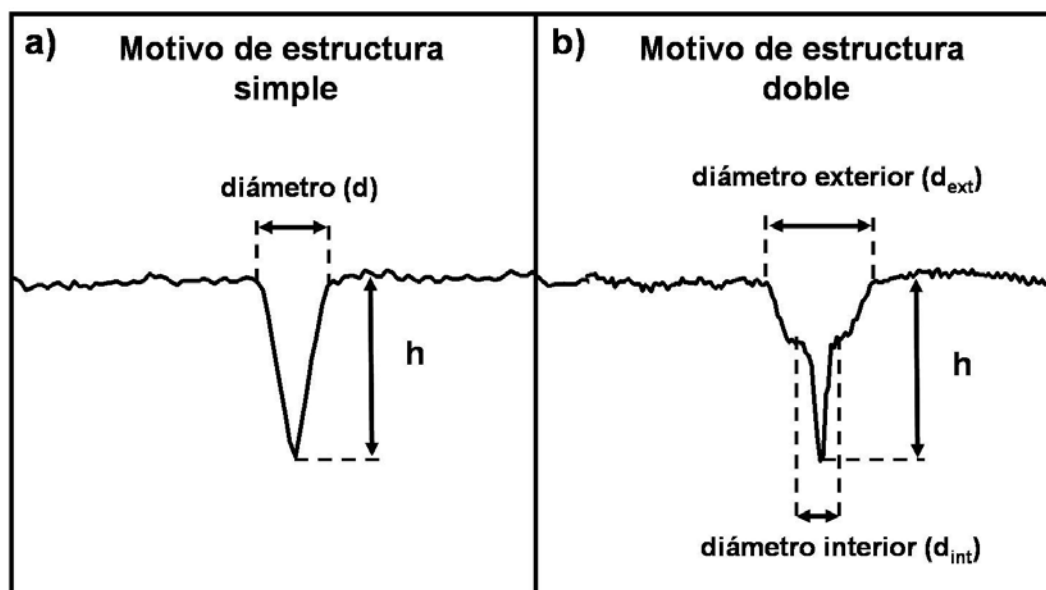


Fig. 4.21.- Representación esquemática de la forma de los motivos (agujeros) de estructura simple (a) y estructura doble (b), obtenidos después de realizar el ataque selectivo con HF sobre las estructuras de óxido inicialmente fabricadas mediante oxidación local con AFM.

4.3.1.1.- Análisis de la evolución de motivos de estructura simple.

En la Fig. 4.22 se muestran las imágenes AFM del motivo obtenido después de realizar el ataque selectivo con HF sobre el óxido inicial fabricado (a), así como la evolución de este motivo justo hasta el momento previo al crecimiento de InAs, para el caso en el que $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm (b) y para el caso en el que $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm (c). En esta figura también se incluyen los perfiles trazados a lo largo de las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[110]$ sobre las imágenes AFM de cada uno de los motivos mostrados.

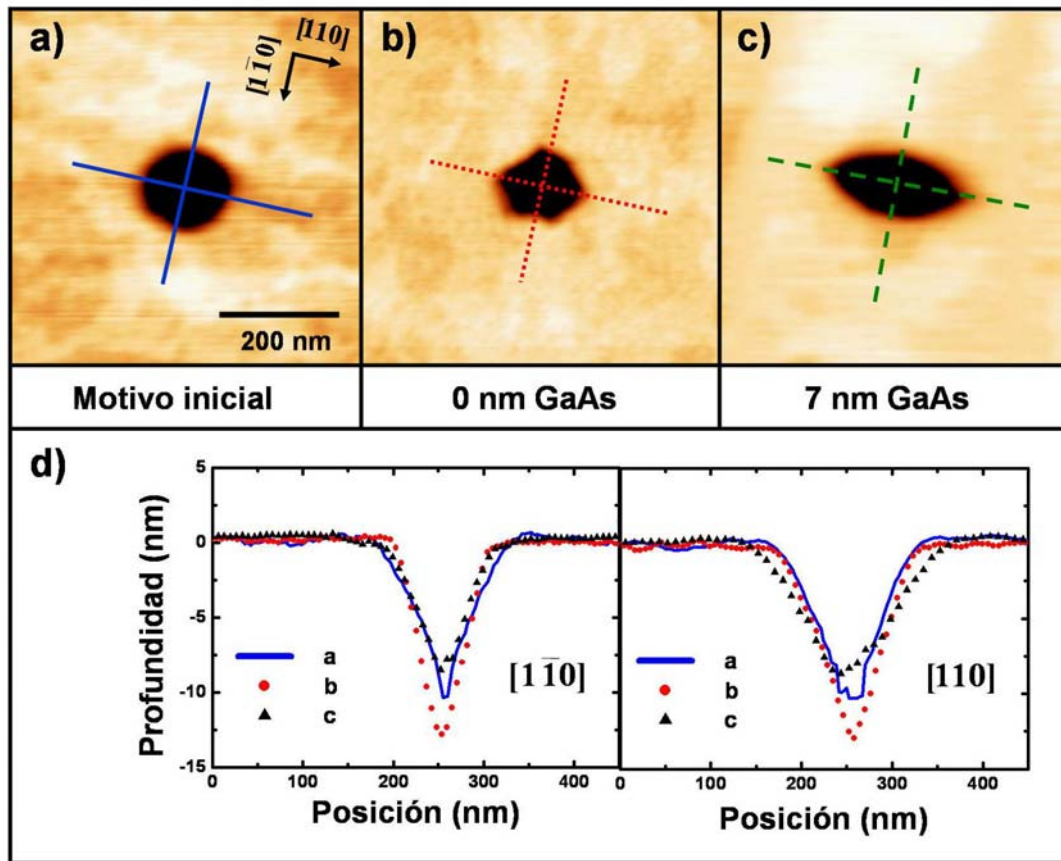


Fig. 4.22.- Imágenes AFM correspondientes al motivo obtenido después de realizar el ataque selectivo con HF sobre un óxido de estructura simple (a), así como la evolución de éste después de realizar los siguientes procesos: tratamiento con H (30 min) + 5 min a $T_S=500$ °C (b); tratamiento con H (30 min) + crecimiento de capa de GaAs (7 nm) + 5 min a $T_S=500$ °C (c). En la parte inferior de la figura (d) se muestran los perfiles trazados sobre las imágenes AFM de los motivos mostrados, a lo largo de las direcciones cristalográficas $[1\bar{1}0]$ y $[110]$.

Para realizar una estimación cuantitativa sobre la evolución del tamaño y la forma de los motivos mostrados en la Fig. 4.22 después de los diferentes procesos realizados, se procedió a realizar un análisis estadístico, de los resultados obtenidos en ocho motivos, de la profundidad (h) y la longitud del motivo a lo largo de las direcciones cristalográficas $[1\bar{1}0](d_{[1\bar{1}0]})$ y $[110](d_{[110]})$ (ver Tabla 4.4). Para el análisis e interpretación de estos resultados, los valores presentados en la Tabla 4.4 están normalizados a las dimensiones del motivo inicial (justo después del ataque selectivo con HF de los óxidos fabricados). Por lo tanto, un valor positivo(negativo) en estos valores implica un aumento(reducción) respecto a las dimensiones del motivo inicial. Llegados a este punto, conviene recordar que las dimensiones del motivo inicial, obtenido después de realizar el ataque con HF, es un agujero con un tamaño y una forma similar a la imagen negativa del óxido fabricado. Por tanto, controlando la forma y el tamaño de

los óxidos fabricados, se controlarán tanto la forma como el tamaño del agujero finalmente obtenido.

Espesor capa GaAs	d [110]	d [1$\bar{1}$0]	h
0 nm	+1±0 %	-18±2 %	+20±1 %
7 nm	+32±2 %	-13±2 %	-11±1 %

Tabla 4.4.- Valores para la profundidad (h) y la longitud del motivo a lo largo de las direcciones cristalográficas $[\bar{1}\bar{1}0](d_{[\bar{1}\bar{1}0]})$ y $[110](d_{[110]})$, obtenido después de realizar el crecimiento de una capa espaciadora de GaAs de 0 nm y 7 nm, una vez realizado un tratamiento con H durante 30 min sobre la superficie grabada. Se presentan los valores relativos a las dimensiones del motivo obtenido después de realizar el ataque con HF sobre el óxido inicial.

Los resultados presentados en la Tabla 4.4 muestran que en aquella muestra en la que no se procedió al crecimiento de una capa espaciadora ($\theta_{\text{GaAs}} = 0 \text{ nm}$), se produce una reducción de la longitud del motivo a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ (18%), y un aumento de su profundidad (20%), mientras que la longitud a lo largo de la dirección $[110]$ se mantiene prácticamente invariable. Además, en la imagen AFM correspondiente a este motivo (Fig. 4.22(b)), puede observarse claramente una evolución en éste de una forma inicial circular hacia una forma hexagonal. En la literatura pueden encontrarse diversos trabajos acerca del crecimiento homoepitaxial sobre substratos grabados de GaAs(001) [29,51], donde se demuestra que bajo ciertas condiciones de crecimiento, los átomos de Ga pueden migrar desde los planos (001) hacia planos tipo B (terminados en As) y de los planos tipo A (terminados en Ga) hacia los planos (001). Hay que tener en cuenta que la traza de los planos tipo B en una superficie (001) es paralela a la dirección $[110]$ y la traza de los planos tipo A es paralela a la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$, por lo que la cinética de los átomos de Ga sobre la superficie grabada explicaría una reducción en las dimensiones del motivo a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ respecto a la dirección $[110]$. En particular, Heidemeyer et al. observaron una evolución en la forma y las dimensiones de agujeros de tamaño nanométrico desde una forma inicial aproximadamente circular hacia una forma hexagonal después de realizar el crecimiento de GaAs por MBE convencional (Fig. 4.23, figura extraída y modificada de la referencia [29]).

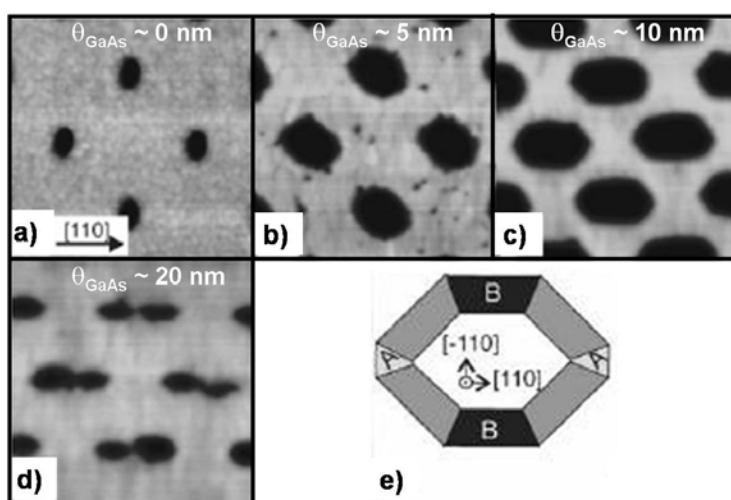


Fig. 4.23.- Imágenes AFM correspondientes a agujeros de tamaño nanométrico (a), y después del crecimiento de una capa de GaAs de distintos espesores: $\theta_{\text{GaAs}} = 5$ nm (b); $\theta_{\text{GaAs}} = 10$ nm (c); $\theta_{\text{GaAs}} = 20$ nm (d). Se incluye la representación esquemática de los planos cristalográficos tipo A (gris claro) y B (negro) definidos en el interior del agujero, cuyas trazas son paralelas a las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[110]$ respectivamente (e) (Figura extraída y modificada de la referencia [29]).

En estos resultados también se observa una reducción del tamaño del agujero a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$, siendo mayor esta reducción cuanto mayor es el espesor de la capa de GaAs crecida (Fig. 4.23 (a-d)), llegando incluso a colapsar el agujero completamente a lo largo de esta dirección para un espesor de la capa de GaAs crecida de unos 20 nm. Esta evolución en la forma y el tamaño de los agujeros es atribuida al desarrollo de planos cristalográficos tipo B bien definidos en el interior del motivo del grabado con traza paralela a la dirección $[110]$, y de planos tipo A con traza paralela a la dirección $[1\bar{1}0]$, tal y como se representa en el esquema de la Fig. 4.23 (e). No obstante, a diferencia de los resultados experimentales propuestos por Heidemeyer, en nuestro caso esta evolución del motivo tiene lugar incluso sin el crecimiento de una capa de GaAs. Esto podría entenderse teniendo en cuenta que debido a que el óxido nativo del GaAs es eliminado durante los 5 min iniciales del tratamiento de la superficie con H a $T_S = 450$ °C, durante los 25 min restantes hasta completar los 30 min que dura este tratamiento, seguido de los 5 min en que la temperatura de la superficie sube a $T_S = 500$ °C (paso previo al crecimiento de InAs), la movilidad de los átomos de Ga sobre la superficie de GaAs(001) es lo suficientemente elevada como para que tenga lugar una redistribución de éstos sobre la superficie. De este modo, dado que los motivos del grabado (agujeros) presentan un mínimo de potencial químico respecto a la superficie (001), tiene lugar la migración selectiva de los átomos de Ga sobre la superficie hacia el interior de éstos, en los que se incorporarían preferentemente en las facetas tipo B.

Por otra parte, la profundidad del motivo experimenta un aumento. Éste podría explicarse basándonos en la existencia de posibles procesos de desorción preferente de átomos de Ga y As en el interior de los motivos del grabado, que pudieran tener lugar durante el

tratamiento con H de la superficie, según se comentó al inicio de este apartado [116,117]. Este resultado puede entenderse mejor atendiendo a la Fig. 4.24, en la que se esquematiza de manera simple la estructura atómica de una sección transversal $[\bar{1}10]$ en un sustrato de GaAs(001) sobre el que se ha definido un agujero (motivo del grabado). Como puede observarse en esta figura, al aplicar un flujo de H, la probabilidad de que un átomo de H reaccione con alguno de los átomos del cristal (As o Ga) es mayor en el interior del motivo del grabado (posición A) que en una posición exterior sobre la superficie del sustrato (posición B), ya que en esta última posición el número de átomos vecinos de la red con los que pudiera reaccionar un átomo de H es considerablemente menor que en la posición definida en el interior del motivo del grabado. Este hecho podría explicar un posible proceso de desorción de átomos de As o Ga más acelerado en el interior del motivo respecto a la superficie, obteniéndose así un aumento en la profundidad del motivo después de realizar el tratamiento con H.

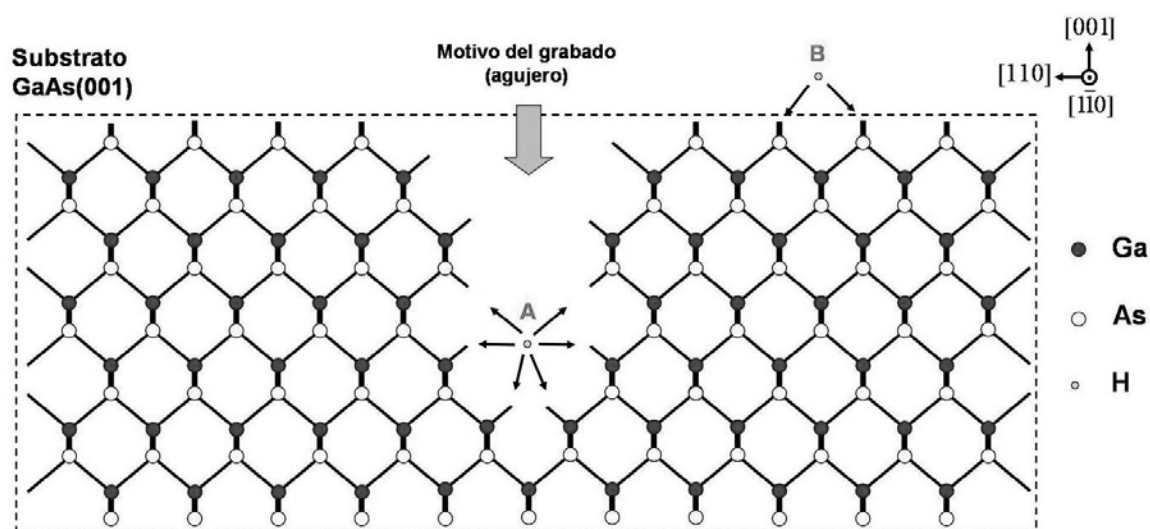


Fig. 4.24.- Representación esquemática del posible proceso de interacción de los átomos de H con los átomos de Ga y As presentes en un cristal de GaAs con orientación cristalina (001). En la gráfica se indican las posibles posiciones que podría ocupar el átomo de H sobre la superficie grabada, esto es, en el interior del motivo del grabado (posición A), y en la superficie (posición B). Asimismo, se indican mediante flechas los átomos del cristal más próximos a cada una de estas posiciones.

Cuando se lleva a cabo el crecimiento de la capa de GaAs de 7 nm de espesor a $T_S=450$ °C, seguido del tratamiento térmico de 5 min a $T_S=500$ °C (Fig. 4.22(c)), se observa una reducción tanto en la longitud del motivo a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$ (13%), como en su profundidad (11%). Además, se observa un aumento de la longitud del motivo en la dirección $[110]$ (32%). Tanto la reducción en la longitud del motivo a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$ y la

profundidad, como el aumento observado en el valor del diámetro a lo largo de la dirección [110], pueden explicarse suponiendo un flujo neto de los átomos de Ga sobre la superficie grabada desde las facetas tipo A definidas dentro del motivo hacia la superficie (001), así como un flujo neto de los átomos de Ga de la superficie (001) hacia las facetas tipo B definidas en el interior del motivo. Para este caso, hay que tener en cuenta que no solamente ha habido transporte de masa sobre la superficie debido a una reorganización durante los tratamientos térmicos a frente de crecimiento parado, sino que se han depositado átomos de As y Ga equivalentes a un espesor de 7 nm de GaAs en una superficie plana ($\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm). De ahí que las variaciones geométricas sean cuantitativamente diferentes al caso en el que $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm.

4.3.1.2.- Análisis de la evolución de motivos de estructura doble.

Los resultados obtenidos sobre el estudio de la evolución de motivos de estructura doble son cualitativamente similares a los obtenidos para los motivos de estructura simple presentados en el apartado anterior. En la Fig. 4.25 se muestran las imágenes AFM del motivo de estructura doble obtenido después de realizar el ataque selectivo del óxido inicial fabricado con HF (a), así como la evolución de este motivo para el caso $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm (b) y para el caso $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm (c). En esta figura también se incluyen los perfiles trazados a lo largo de las direcciones $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[110]$ sobre cada una de las imágenes AFM obtenidas.

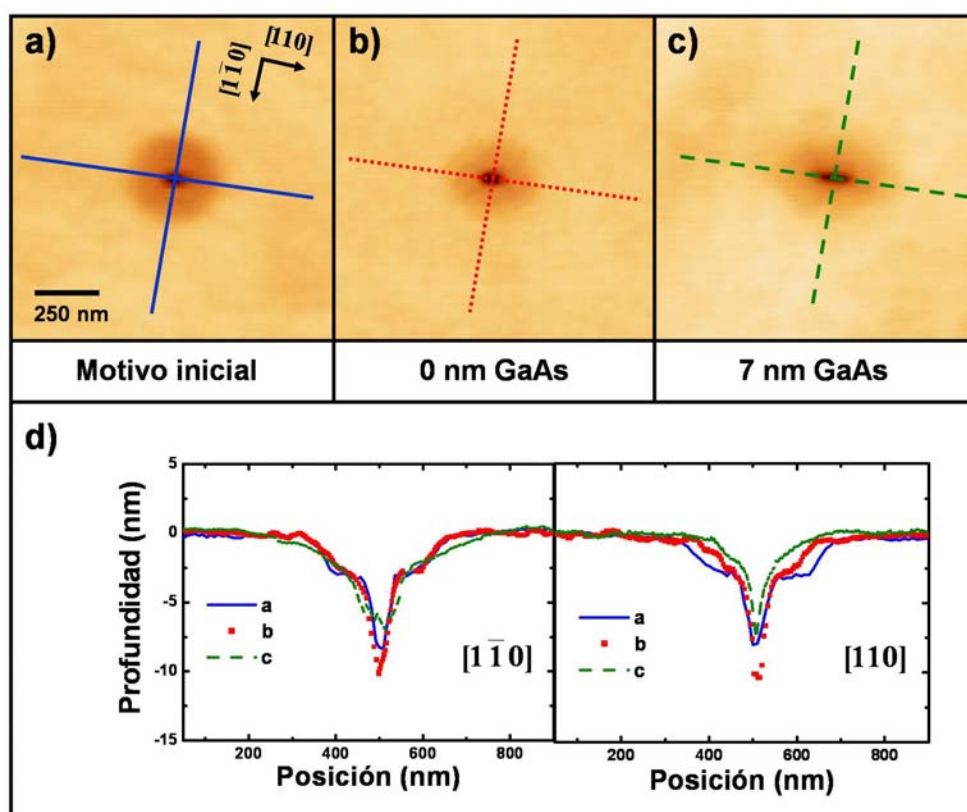


Fig. 4.25.- Imágenes AFM correspondientes al motivo obtenido después de realizar el ataque selectivo con HF sobre un óxido de estructura doble (a), así como la evolución de éste después de realizar los siguientes procesos: tratamiento con H (30 min) + 5 min a $T_S=500$ °C (b); tratamiento con H (30 min) + crecimiento de capa de GaAs (7 nm) + 5 min a $T_S=500$ °C (c). En la parte inferior de la figura (d) se muestran los perfiles trazados sobre las imágenes AFM de los motivos mostrados, a lo largo de las direcciones cristalográficas $[1\bar{1}0]$ y $[110]$.

Como se mostró en la Fig. 4.21, en este motivo de estructura doble puede distinguirse un diámetro exterior y un diámetro interior. En la Tabla 4.5 se representan las dimensiones normalizadas a los valores geométricos del motivo inicial de la profundidad del motivo (h), y las dimensiones exterior e interior de la estructura doble del motivo a lo largo de las direcciones $[1\bar{1}0](d_{\text{ext}}[1\bar{1}0], d_{\text{int}}[1\bar{1}0])$ y $[110](d_{\text{ext}}[110], d_{\text{int}}[110])$. Para la obtención de estos valores, se ha realizado una estadística sobre ocho motivos diferentes del grabado.

Espesor capa GaAs	$d_{\text{ext}}[110]$	$d_{\text{ext}}[1\bar{1}0]$	$d_{\text{int}}[110]$	$d_{\text{int}}[1\bar{1}0]$	h
0 nm	+1±1 %	-14±2 %	+8±1 %	-11±1 %	+26±2 %
7 nm	+24±2 %	-25±1 %	-	-	-10±1 %

Tabla 4.5.- Valores para la profundidad (h), las dimensiones exterior e interior de los motivos del grabado a lo largo de las direcciones cristalográficas $[1\bar{1}0]$ ($d_{\text{ext}}[1\bar{1}0]$ y $d_{\text{int}}[1\bar{1}0]$ respectivamente) y $[110]$ ($d_{\text{ext}}[110]$ y $d_{\text{int}}[110]$ respectivamente). Se presentan los valores normalizados a las dimensiones del motivo inicial obtenido después de realizar el ataque con HF sobre el óxido fabricado.

Comparando los resultados obtenidos para el estudio realizado sobre motivos de estructura simple (mostrados en la Tabla 4.4) con los resultados obtenidos para el estudio realizado sobre motivos de estructura doble (mostrados en la Tabla 4.5), puede observarse una evolución similar entre el diámetro definido sobre un motivo de estructura simple y lo que hemos denominado diámetro exterior definido sobre un motivo de estructura doble a lo largo de ambas direcciones $[\bar{1}10]$ y $[110]$, así como en la evolución de la profundidad del motivo. Sin embargo, destaca la distinta evolución experimentada por la dimensión interior del motivo de estructura doble. En particular, obtenemos que para el caso en el que no se crece ninguna capa de GaAs (caso $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm), la dimensión interior del motivo se reduce en aproximadamente un 11% en la dirección $[\bar{1}10]$, y aumenta en torno al 8% en la dirección $[110]$, conservándose la forma de estructura doble en el motivo en ambas direcciones. Por el contrario, para el caso en el que se crece una capa de GaAs (caso $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm), obtenemos que la estructura de óxido doble desaparece, resultando un motivo elongado en la dirección $[110]$ (Fig. 4.25(d)), de manera similar a la evolución observada en la forma de los motivos de estructura simple.

Así pues, a la vista de los resultados obtenidos, los procesos desarrollados para la optimización de las propiedades ópticas de puntos cuánticos de InAs en proximidad a la intercara epitaxia-sustrato, son plenamente compatibles con el uso de sustratos grabados, pues los motivos del grabado permanecen en la superficie hasta el momento en el que se inicia el proceso de crecimiento de InAs. Para un tamaño y forma del motivo del grabado dado, obtenido después de realizar el ataque con HF sobre el óxido inicialmente fabricado, se observa una mayor evolución en dicho motivo en el caso de proceder al crecimiento de una capa de GaAs respecto al caso en el que no se procede al crecimiento de ninguna capa de GaAs en el proceso de preparación de la superficie previo al crecimiento del InAs, preservando en cualquier caso los motivos del grabado sobre la superficie, aunque con diferentes aspectos y formas, cuya influencia sobre los procesos de nucleación del InAs se estudiará en el siguiente apartado.

4.3.2.- Crecimiento de InAs sobre sustratos grabados.

Una vez estudiada la evolución experimentada por los distintos tipos de motivos (estructura simple y estructura doble) después de todos los pasos involucrados en los procesos de preparación de la superficie, para los casos en que $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm y $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm, se procedió a analizar los resultados obtenidos después de realizar el crecimiento del InAs. Para la exposición de estos resultados, se procederá a describir cada uno de ellos por separado, dependiendo de si

se realiza o no el crecimiento de una capa de GaAs antes de proceder a la deposición del InAs. Por último, para terminar este apartado, se presentarán los resultados obtenidos en cuanto a la formación de moléculas de puntos cuánticos laterales con control en posición y en el número de puntos cuánticos que forman la molécula obtenida.

4.3.2.1.- Condiciones experimentales para el crecimiento epitaxial sobre sustratos grabados.

A partir de los resultados obtenidos en el estudio para la optimización de la intercara entre el sustrato y la epitaxia, sabemos que para obtener nanoestructuras semiconductoras con alta eficiencia de emisión cerca de la intercara, es necesario utilizar sustratos epitaxiales. Además, se ha demostrado que realizando un tratamiento con H, para tiempos de exposición de la superficie a dicho flujo de H prolongados ($t_H \geq 45$ min), se puede conseguir una superficie de partida con una baja densidad de impurezas. También se ha demostrado que el crecimiento de una capa espaciadora de GaAs previo al crecimiento de los puntos cuánticos, permite aumentar aún más la eficiencia de emisión de dichos puntos cuánticos, siendo ésta más alta cuanto mayor sea el espesor de esta capa. Para los experimentos realizados sobre sustratos grabados, a no ser que se especifique lo contrario, se ha crecido una capa espaciadora de 7 nm (24 ML) mediante la técnica de ALMBE a $T_S = 450$ °C y $BEP(As_4) = 2 \times 10^{-6}$ Torr, sobre un sustrato epitaxial sobre el que se lleva a cabo un tratamiento con H ($P_H = 1 \times 10^{-5}$ Torr, $BEP(As_4) = 5 \times 10^{-7}$ Torr) durante un tiempo de 30 min a una temperatura de sustrato $T_S = 450$ °C.

Para realizar el proceso de crecimiento de InAs sobre el sustrato grabado, conviene utilizar baja velocidad de crecimiento, baja presión de As_4 y una temperatura lo más elevada posible, sin llegar a superar los 500 °C (para evitar la posible evolución de los motivos del grabado), con el objetivo de aumentar la longitud de difusión de los átomos de In sobre la superficie. A partir de los resultados obtenidos sobre el estudio de la cinética de incorporación/desorción de los átomos de In sobre superficies de GaAs(001), que está claramente gobernada por las condiciones de crecimiento utilizadas, sabemos que la desorción de los átomos de In es mayor a medida que aumentamos la temperatura del sustrato para una presión de As_4 dada, o a medida que disminuimos la presión de As_4 para una temperatura de sustrato dada. En este sentido, la presión de As_4 más baja que podríamos utilizar, para $T_S = 500$ °C, sería la de un valor $BEP(As_4) = 5 \times 10^{-7}$ Torr (ver Fig. 4.16), ya que para valores inferiores a éste, la elevada desorción de In de la superficie podría hacer que cualquier pequeña variación de las condiciones de crecimiento (T_S y $BEP(As_4)$) durante el experimento produjera la entrada en el

rango de condiciones en la que no se observa formación de puntos cuánticos en procesos de auto-ensamblado. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, las condiciones de crecimiento seleccionadas para el crecimiento de InAs sobre sustratos grabados de GaAs han sido: $T_S=500$ °C, velocidad de crecimiento de In de 0.01 ML/s y $BEP(As_4)=5 \times 10^{-7}$ Torr. Para proceder con el crecimiento del InAs, una vez realizados los procesos de tratamiento de la superficie con H y el crecimiento de la capa espaciadora de GaAs, ambos realizados a $T_S=450$ °C, sería necesario cambiar tanto la temperatura del sustrato (de 450 °C a 500 °C), como el valor de la presión de As_4 (de 2×10^{-6} Torr a 5×10^{-7} Torr). Para realizar este cambio de una manera reproducible, asegurando al mismo tiempo un valor estable de los parámetros temperatura de sustrato y presión de As_4 , se decidió llevar a cabo una espera de 5 min una vez realizado el cambio de las condiciones experimentales. Una vez realizado el crecimiento del InAs, interesa mantener la superficie durante el mayor tiempo posible en las mismas condiciones de temperatura de sustrato y presión de As_4 , con objeto de favorecer que una mayor parte de los átomos de In alcance el interior de los motivos del grabado. A partir de los experimentos de desorción de In de superficies de GaAs(001), sabemos que este tiempo no puede ser infinito. En particular, sabemos que para estas condiciones experimentales, el tiempo que tardan en desaparecer los rasgos 3D del diagrama de difracción RHEED es de 5 minutos (ver Fig. 4.18). Por esta razón, el tiempo que se mantiene la superficie a $T_S=500$ °C una vez depositado el In fue de 2 minutos. A continuación, se procedió a enfriar la muestra bajo flujo de As_4 o al recubrimiento de ésta con una capa de GaAs, para su posterior caracterización morfológica u óptica respectivamente.

4.3.2.2.- Crecimiento de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001) ($\theta_{GaAs}=0$ nm).

Sobre un sustrato en el que se fabricaron matrices de motivos de estructura simple y doble, se procedió a realizar un tratamiento de la superficie con H ($t_H= 30$ min, $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr, $BEP(As_4)=5 \times 10^{-7}$ Torr) seguido de un paso en el que se mantiene la superficie a $T_S=500$ °C ($BEP(As_4)=5 \times 10^{-7}$ Torr) durante 5 min para la estabilización de las condiciones de crecimiento del InAs. A continuación se depositó un espesor de 1.5 ML de InAs a una velocidad de 0.01 ML/s, $T_S=500$ °C y $BEP(As_4)=5 \times 10^{-7}$ Torr. A partir de nuestros resultados experimentales (apartado 4.3.1), sabemos que la evolución de los motivos del grabado después de realizar este proceso de preparación de la superficie, da lugar a la definición de facetas tipo B (terminadas en As) cuya traza es paralela a la dirección cristalográfica [110], manteniéndose en cualquier caso el tipo de motivo (estructura simple ó doble).

En la Fig. 4.26 se muestran las imágenes AFM de una matriz (4x4) de puntos de óxido de “estructura simple” inicialmente fabricados mediante la técnica de oxidación local por AFM (a) y el resultado obtenido después de realizar los procesos de preparación de la superficie y crecimiento de 1.5 ML de InAs (b), así como el perfil trazado sobre la primera fila de los puntos cuánticos mostrados en la imagen AFM (c). Los puntos de óxido fabricados en esta matriz tienen unos valores medios de 160 ± 10 nm para el diámetro y 10 ± 1 nm para la altura, con una separación entre ellos de 500 nm, correspondiente a una densidad aproximada de 1×10^8 cm⁻². Para la fabricación de los puntos de óxido se aplicó un voltaje entre la punta y la muestra de -12V, para una distancia punta-muestra de 15 nm, una amplitud de oscilación de 14 nm y un tiempo de oxidación de 500 ms. Los núcleos 3D de InAs obtenidos en los motivos del grabado tienen una altura media de 6 ± 1 nm respecto a la superficie plana del substrato y un diámetro medio de 89 ± 5 nm. En la inserción de la Fig. 4.26(b) se muestran (en la misma escala para X e Y) puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs obtenidos sobre una superficie sin grabado para las mismas condiciones de crecimiento que las usadas sobre substratos grabados ($T_s=500$ °C, velocidad de crecimiento de In de 0.01 ML/s, $BEP(As_4)=5 \times 10^{-7}$ Torr). Estos puntos cuánticos auto-ensamblados muestran una densidad de 1×10^{10} cm⁻², siendo los valores medios para la altura y el diámetro de 8.5 ± 0.8 nm y 36 ± 3 nm, respectivamente.

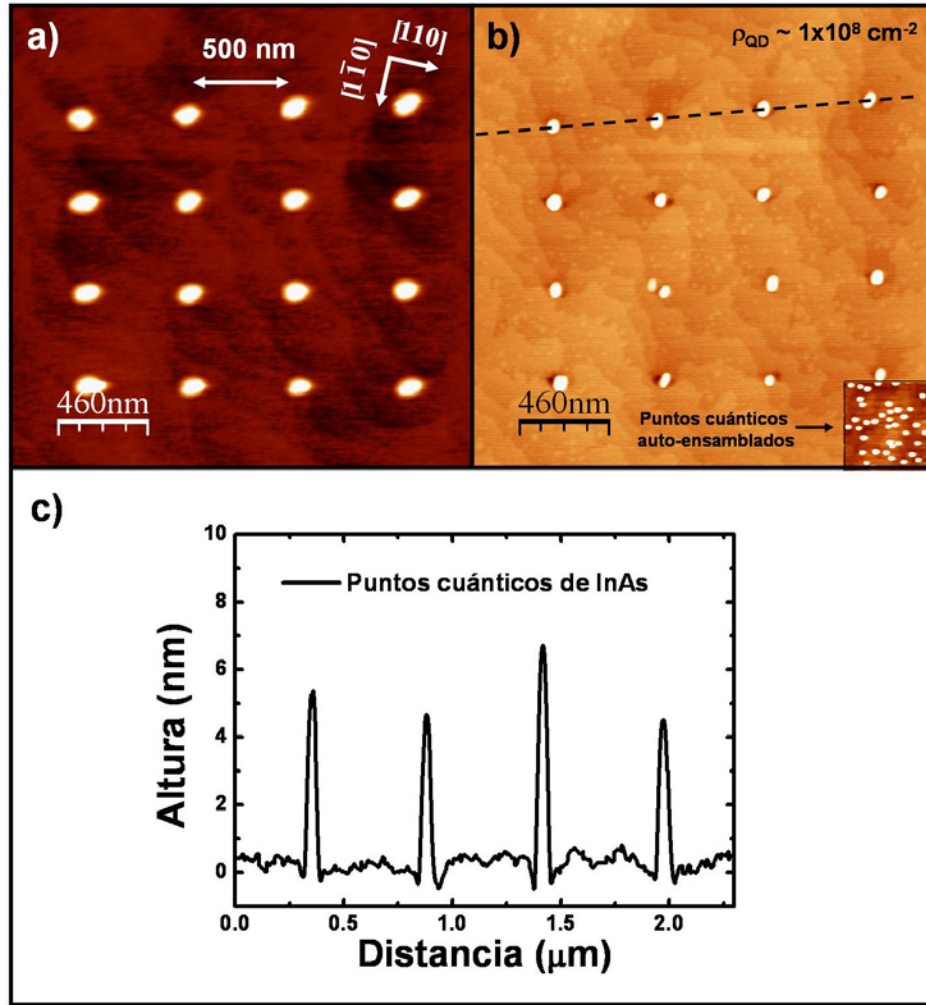


Fig. 4.26.- Imágenes AFM de la matriz de puntos de óxido inicial de “estructura simple” (a) y los puntos cuánticos de InAs obtenidos después de realizar los procesos de preparación de la superficie para el caso $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm y el crecimiento de 1.5 ML de InAs (b). En la inserción de (b) se muestran puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs obtenidos sobre una superficie sin grabado. La distancia entre puntos de óxido (puntos cuánticos de InAs) seleccionada es de 500 nm, correspondiente a una densidad $\rho \sim 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. En la parte inferior de la figura se muestra el perfil trazado sobre la primera línea de puntos cuánticos (línea punteada) (c).

Como puede observarse, el resultado obtenido muestra una gran selectividad en el proceso de nucleación del InAs en aquellas zonas definidas por los motivos del grabado. Esta selectividad podría justificarse, en principio, teniendo en cuenta la existencia de un mínimo en el potencial químico superficial para los átomos de In justo en el interior de los motivos del grabado, teniendo lugar de este modo la migración preferente de los átomos de In sobre la superficie hacia el interior de éstos. Dado que el espesor de InAs crecido (1.5 ML) no sobrepasa el valor crítico para que tenga lugar la formación de puntos cuánticos auto-ensamblados, la superficie entre los motivos del sustrato muestra una morfología plana (valor RMS ~ 0.17 nm),

pudiéndose distinguir sobre ésta, terrazas con una diferencia de altura entre una y otra del orden de una monocapa atómica.

Este resultado, en lo que se refiere a la nucleación selectiva de InAs en el interior de los motivos del grabado, junto con la óptima morfología obtenida en la superficie, demuestran la compatibilidad del proceso de preparación de la superficie desarrollado sobre sustratos planos con el uso de sustratos grabados, obteniéndose nucleación preferente de InAs en los lugares previamente definidos por el grabado, tal y como acaba de demostrarse. Por lo tanto, este control en el posicionamiento de los puntos cuánticos sobre la superficie, nos permitiría en principio seleccionar tanto la densidad de puntos cuánticos obtenidos, como sus posiciones relativas sobre dicha superficie. Dicho en otras palabras, dada la alta selectividad obtenida en el proceso de nucleación del InAs, será posible variar la densidad de puntos cuánticos obtenidos como se desee, sin más que modificar el diseño del grabado inicialmente fabricado. En la Fig. 4.27 se muestra el resultado obtenido cuando la densidad de la matriz de puntos de óxido es de $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, correspondiente a una distancia entre los puntos de óxido de $3 \mu\text{m}$, obteniéndose de nuevo una distribución de puntos cuánticos de InAs con la misma distribución espacial que la mostrada por la matriz de puntos de óxido inicial.

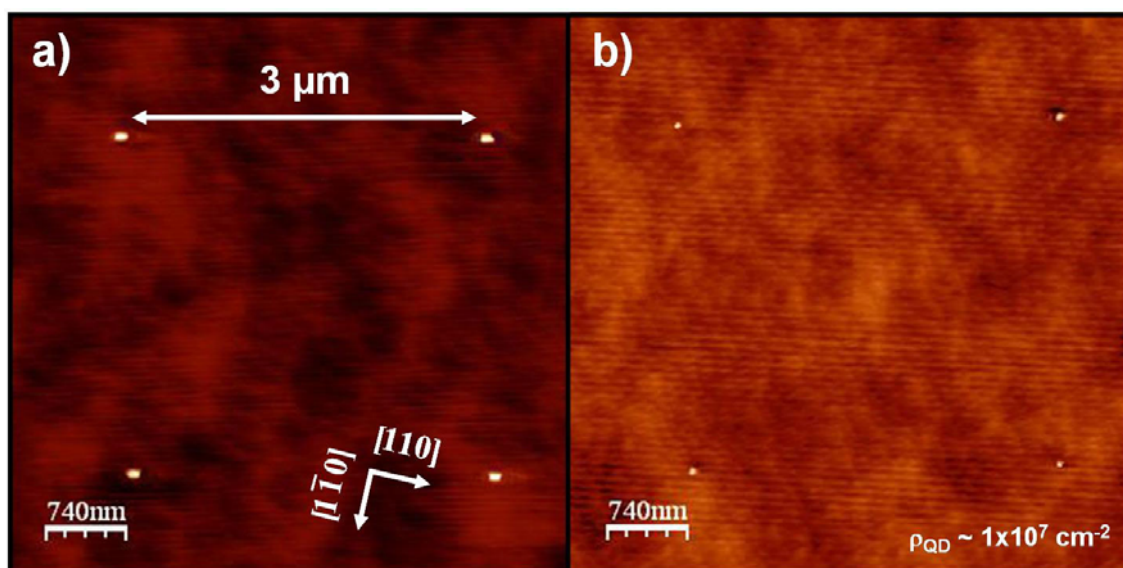


Fig. 4.27.- Imágenes AFM de una matriz (2x2) de puntos de óxido de “estructura simple” inicial (a) y los puntos cuánticos de InAs obtenidos después de realizar los procesos de preparación de la superficie para el caso $\theta_{\text{GaAs}}=0^\circ$ y el crecimiento de 1.5 ML de InAs (b). La distancia entre puntos de óxido (puntos cuánticos de InAs) seleccionada es de $3 \mu\text{m}$, correspondiente a una densidad $\rho \sim 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

Los resultados obtenidos sobre una matriz inicial de puntos de óxido de “estructura doble” se muestran en la Fig. 4.28. En concreto, se muestra una matriz (4x4) de puntos de óxido de “estructura doble” (a) y la matriz de puntos cuánticos de InAs posicionados en los lugares

definidos por los motivos del grabado después de haber realizado los procesos de preparación de la superficie y el crecimiento de 1.5 ML de InAs (b). Los puntos de óxido de estructura doble muestran un diámetro exterior de 350 ± 15 nm, un diámetro interior de 90 ± 10 nm, y una altura de 8 ± 1 nm, con una distancia entre ellos de $3 \mu\text{m}$, correspondiente a una densidad del orden de $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Para la fabricación de los puntos de óxidos se aplicó un voltaje entre la punta y la muestra de -12V , para una distancia punta-muestra de 8 nm , una amplitud de oscilación de 14 nm y un tiempo de oxidación de 1 s . Los puntos cuánticos obtenidos tienen una altura de $1.5 \pm 0.9 \text{ nm}$ respecto de la superficie plana y un diámetro de $90 \pm 6 \text{ nm}$. En la parte derecha de la Fig. 4.28 se muestran tres imágenes 3D ampliadas de tres puntos cuánticos de InAs situados en el interior de los motivos indicados en la matriz de puntos cuánticos mediante las letras A, B y C, donde se observa la nucleación de un único punto cuántico en el interior de cada uno de estos motivos. Si observamos en detalle cada uno de los motivos de la matriz, comprobamos que este resultado es extensible a todos los motivos de la matriz.

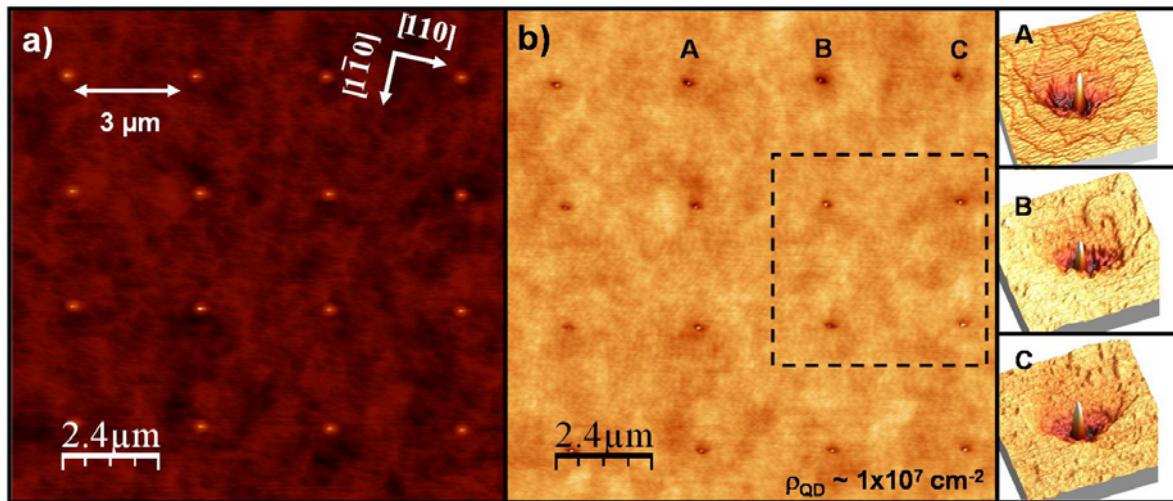


Fig. 4.28.- Imágenes AFM correspondientes a la matriz de puntos de óxido con “estructura doble” (a) y la matriz de puntos cuánticos de InAs obtenida después de realizar los procesos de preparación de la superficie y crecimiento de 1.5 ML de InAs (b). La distancia entre puntos de óxido es de $3 \mu\text{m}$, correspondiente a una densidad $\rho \sim 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. En la parte derecha se muestra la imagen en 3D de tres puntos cuánticos en el interior de los motivos señalados como A, B y C en la matriz de puntos cuánticos de InAs obtenida.

En la Fig. 4.29(a) se representa una ampliación de cuatro motivos de la matriz mostrada en la Fig. 4.28. En la Fig. 4.29(b) se muestra en detalle uno de estos motivos junto con los perfiles trazados sobre la imagen AFM de éste a lo largo de las direcciones $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[110]$ (línea roja). En esta figura se representan en línea negra los perfiles correspondientes al motivo que resultaría después de realizar el proceso de preparación de la superficie, los cuáles han sido obtenidos después de aplicar los porcentajes indicados en la Tabla 4.4 al negativo de los perfiles

trazados sobre la imagen AFM del punto de óxido con “estructura doble”. Estos perfiles corresponderían pues, a los obtenidos en el caso de no proceder al crecimiento de ninguna capa de GaAs ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm). Si analizamos detenidamente los perfiles, observamos que la zona en donde tiene lugar la formación del punto cuántico es justamente aquella correspondiente a la zona más interna de la estructura del motivo, es decir, en aquella zona delimitada por lo que hemos denominado diámetro interior.

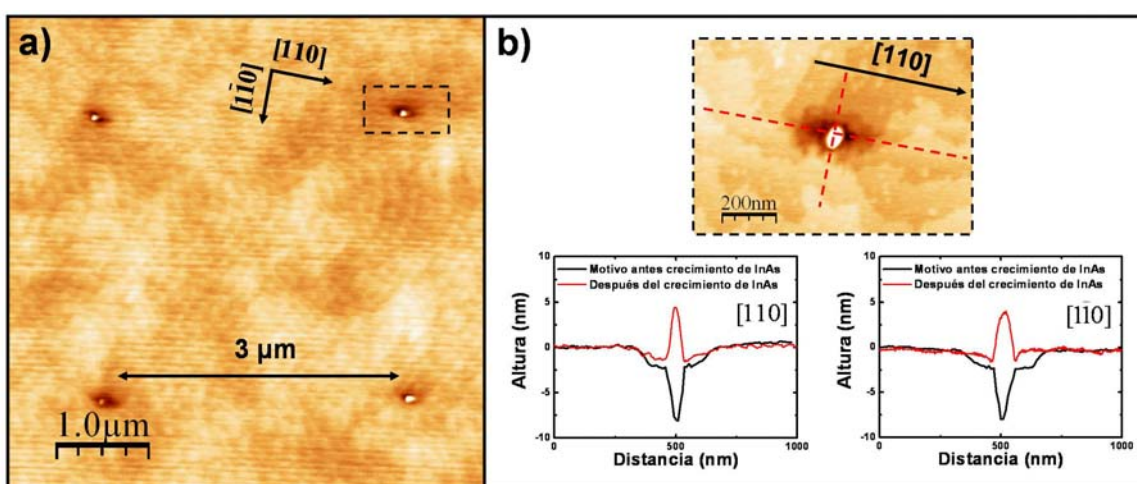


Fig. 4.29.- Imagen AFM de cuatro puntos cuánticos en el interior de cuatro motivos de estructura doble (a). En (b) se muestra en detalle uno de estos puntos cuánticos y los perfiles trazados sobre éste a lo largo de las direcciones cristalográficas $[1\bar{1}0]$ y $[110]$ (línea roja), así como los perfiles correspondientes al motivo obtenido después de realizar el tratamiento de la superficie para $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm.

En resumen, para el caso de proceder a realizar un proceso de preparación de la superficie en el que no se lleve a cabo el crecimiento de una capa de GaAs ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm), previo al crecimiento del InAs, obtenemos de manera reproducible un único punto cuántico en cada uno de los motivos del grabado, en aquellas zonas del interior de éste que presenten una mayor curvatura. Dado que la forma del perfil de los motivos obtenidos después del proceso de preparación de la superficie se conserva, puede controlarse con una gran precisión los lugares de nucleación exactos de los puntos cuánticos de InAs finalmente obtenidos, sin más que controlar la forma de la estructura de óxido inicialmente fabricada.

4.3.2.3.- Crecimiento de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001) (caso $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm).

Para conseguir altas eficiencias de emisión, resulta imprescindible crecer una capa espaciadora de GaAs para alejar los puntos cuánticos de la intercara epitaxia-sustrato grabado.

Así pues, una vez demostrada la validez de nuestro proceso de fabricación para la obtención de puntos cuánticos de InAs con control en su posicionamiento directamente sobre superficies grabadas de GaAs(001) ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm), se procedió a realizar el crecimiento sobre un sustrato grabado utilizando un proceso de preparación de la superficie en el que se incluía el crecimiento de una capa de GaAs de 7 nm de espesor. Sobre una superficie en la que se fabricaron previamente matrices de motivos de estructura simple y doble, se realizó un proceso de preparación de la superficie que consistía en un tratamiento con H ($t_H=30$ min, $P_H=1 \times 10^{-5}$ Torr, $\text{BEP}(\text{As}_4)=5 \times 10^{-7}$ Torr), el crecimiento por ALMBE de una capa de GaAs ($\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm) ($\text{BEP}(\text{As}_4)=2 \times 10^{-6}$ Torr) y un paso en el que se mantiene la superficie a $T_S=500$ °C ($\text{BEP}(\text{As}_4)=5 \times 10^{-7}$ Torr) durante 5 min para la estabilización de las condiciones de crecimiento del InAs. A continuación se procedió al crecimiento de 1.5 ML de InAs (0.01 ML/s) a $T_S=500$ °C y $\text{BEP}(\text{As}_4)=5 \times 10^{-7}$ Torr.

En la Fig. 4.30 se muestran las imágenes AFM de la matriz de puntos de óxido simple inicial (a), y la matriz de puntos cuánticos de InAs obtenida después de realizar los procesos de preparación de la superficie y crecimiento de InAs sobre el sustrato grabado (b), así como una ampliación de la zona enmarcada por una línea discontinua sobre la imagen AFM de la matriz de puntos cuánticos, en la que se representa el perfil trazado sobre dos puntos cuánticos (c). En la parte superior derecha de la figura se muestran imágenes 3D de AFM de tres motivos de la matriz de puntos cuánticos marcados por las letras A, B y C. La distancia entre puntos de óxido de esta matriz es de 3 μm , correspondiente a una densidad $\rho \sim 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Los puntos cuánticos obtenidos presentan una altura de 7 ± 2 nm y un diámetro de 110 ± 13 nm. Según los resultados obtenidos, al igual que en el caso en el que no se crecía capa espaciadora de GaAs en el proceso de preparación de la superficie, se observa que los motivos de nuestro grabado actúan como centros efectivos para la nucleación preferente del InAs, a pesar de la evolución sufrida en los motivos después de los procesos previos al crecimiento de InAs que se describieron en el apartado 4.3.1.2. De nuevo, la superficie entre los motivos del grabado (puntos cuánticos) muestra una óptima calidad, conservando una morfología plana a nivel de la monocapa atómica. Como se puede apreciar en las tres imágenes mostradas en la parte superior derecha de la Fig. 4.30, se observa la formación de uno, dos e incluso tres puntos cuánticos en los motivos del grabado. Este resultado está relacionado con la forma y el tamaño de los puntos de óxido de partida, tal y como se explicará en detalle en el siguiente apartado. Los puntos de óxido fabricados en esta matriz presentan una considerable dispersión en su forma debido a efectos de deriva en el elemento piezoeléctrico del sistema AFM durante el proceso de

fabricación. Estos efectos son más acusados cuanto mayor es la deformación de dicho elemento piezoeléctrico en el momento de la fabricación del óxido, por lo que este efecto será más acusado para los óxidos fabricados en las posiciones extremas de la matriz, como puede apreciarse claramente si comparamos los óxidos centrales con los óxidos fabricados en posiciones laterales en la Fig. 4.30(a).

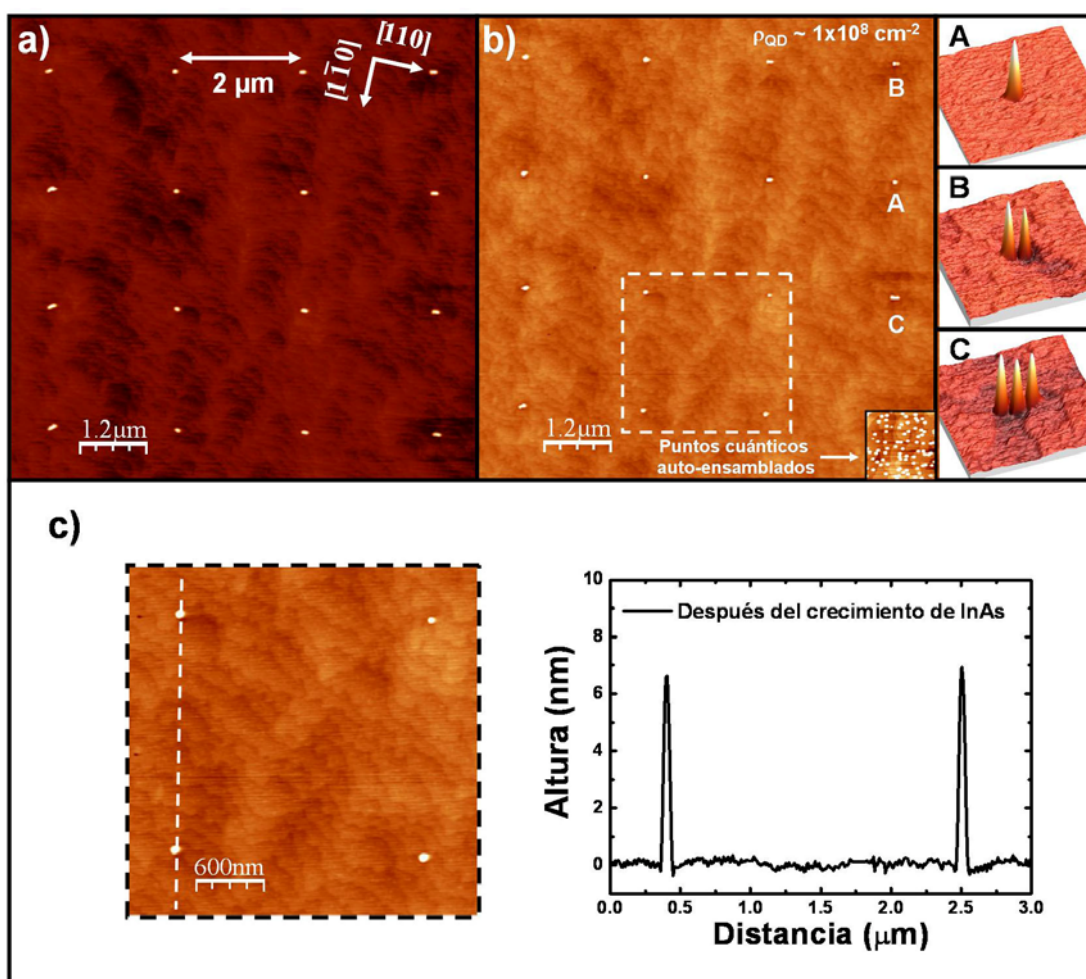


Fig. 4.30.- Imagen AFM de una matriz (4x4) de puntos de óxido de estructura simple (a), matriz de puntos cuánticos obtenida después de realizar el proceso de preparación de la superficie ($\theta_{\text{GaAs}}=7^\circ$) y el crecimiento de 1.5 ML de InAs (b). En (c) se muestra una imagen ampliada de la zona marcada con línea discontinua sobre la imagen (b), así como un perfil trazado sobre dos puntos cuánticos. En la parte superior derecha de la figura se muestra una ampliación de las zonas marcadas con las letras A, B y C sobre la imagen AFM de la matriz de puntos cuánticos.

Cuando las matrices fabricadas están formadas por óxidos de estructura doble, de nuevo obtenemos nucleación preferente de InAs únicamente en el interior de los motivos, permaneciendo el resto de la superficie libre de formación de puntos cuánticos. Este resultado se muestra en la Fig. 4.31, en la que se presentan las imágenes AFM correspondientes a los óxidos

de estructura doble iniciales (a), y la matriz de puntos cuánticos de InAs resultante después de realizar el proceso de preparación de la superficie y el crecimiento de InAs (b). En la parte inferior de esta figura (c) se muestra una ampliación de cada uno de los motivos de las distintas filas de la matriz de los puntos cuánticos de InAs obtenidos, tal y como se indica en esta matriz mediante rectángulos con línea discontinua de color negro y las letras A, B y C.

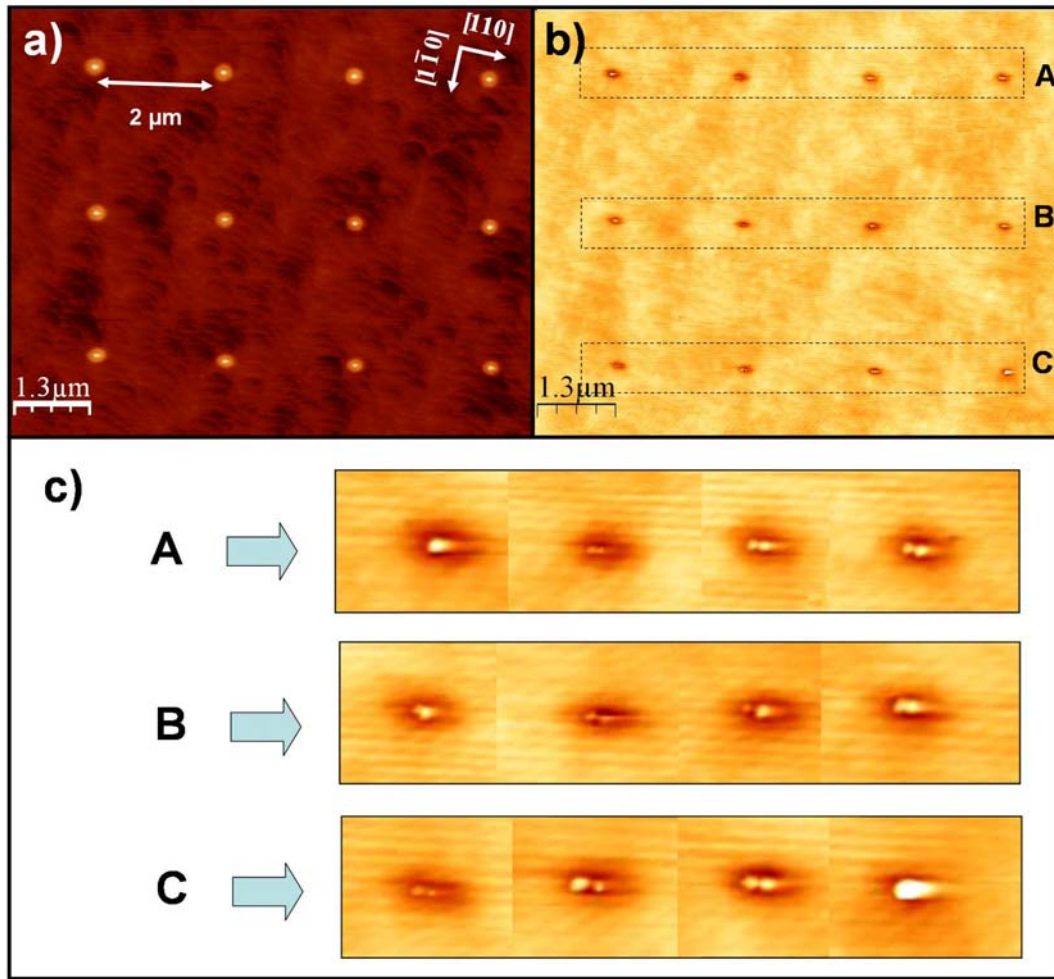


Fig. 4.31.- Imágenes AFM de una matriz (4x3) de puntos de óxido de estructura doble (a), y la matriz de puntos cuánticos obtenida después de realizar el proceso de preparación de la superficie y el crecimiento de InAs (b). En (c) se muestran imágenes ampliadas de cada uno de los motivos de la matriz de puntos cuánticos obtenida.

Si analizamos en detalle cada uno de los motivos mostrados en la Fig. 4.31(c), podemos observar la formación de dos puntos cuánticos alineados a lo largo de la dirección $[110]$ en el interior de la mayoría de los motivos (en un 80%), en lugar de un solo punto cuántico, como ocurría para el caso de motivos de estructura doble y $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm. En la Fig. 4.32(a) se muestran cuatro motivos de la matriz de puntos cuánticos obtenida. En la Fig. 4.32(b) se muestra en

detalle uno de estos motivos en los que ha tenido lugar la formación de dos puntos cuánticos de InAs en la zona interior de dicho motivo. En esta figura también se muestran los perfiles trazados sobre la imagen AFM de este motivo (línea roja) junto con los perfiles correspondientes a los motivos que resultarían después de que tuviera lugar la evolución de los mismos una vez realizado el proceso de preparación de la superficie (línea negra), a lo largo de las direcciones cristalográficas $[110]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$. Para la elaboración de los perfiles del motivo después de que tuviera lugar la evolución de éste, se aplicaron los valores porcentuales mostrados en la Tabla 4.5 (correspondientes a la evolución relativa de los motivos de estructura doble) sobre el perfil inicial del motivo obtenido después de haber realizado el tratamiento con HF sobre el óxido fabricado (negativo del perfil trazado sobre la imagen AFM de la estructura de óxido).

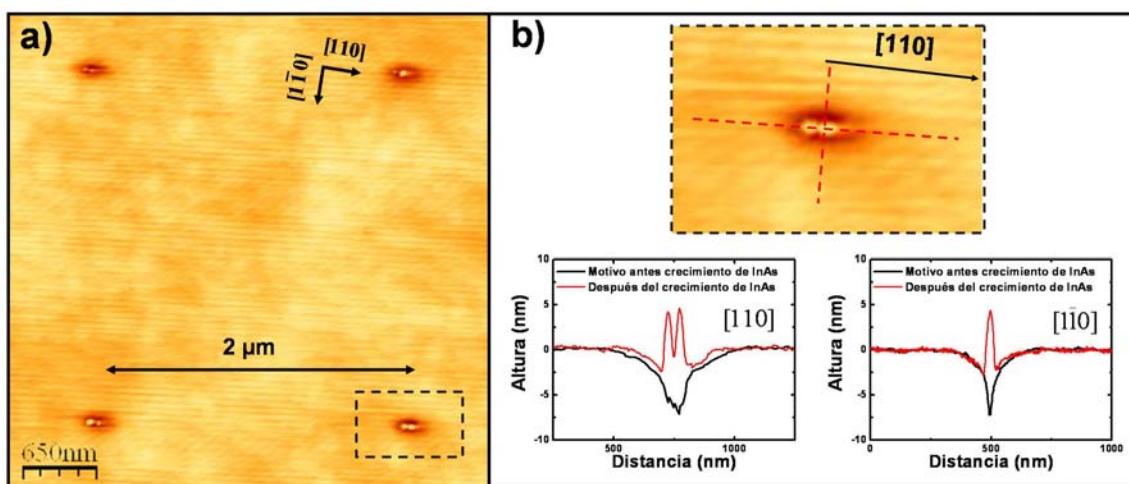


Fig. 4.32.- Imágenes AFM de cuatro motivos de la matriz de puntos cuánticos de InAs obtenida después de realizar el proceso de crecimiento sobre motivos de estructura doble (a), y la ampliación de uno de ellos con los perfiles trazados a lo largo de las direcciones cristalográficas $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[110]$ después (línea roja) y antes (línea negra) del crecimiento de InAs (b).

Analizando los perfiles mostrados en la Fig. 4.32(b), se observa que la distancia media entre puntos es de 65 ± 18 nm.

Para explicar estos resultados, hay que tener en cuenta que tanto la forma como el tamaño de los puntos de óxido doble utilizados en los resultados presentados son similares, tanto para el caso en el que se realiza el crecimiento de una capa de GaAs como para el caso en el que no se realiza este crecimiento, de modo que las diferencias observadas en el número final de puntos cuánticos obtenidos en el interior de los motivos tienen que ser debidas a diferencias en la evolución de los motivos después de los diferentes procesos de preparación de la superficie para ambos casos ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm y $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm). Recordando los resultados obtenidos

sobre la evolución de los motivos de estructura doble presentados en el apartado 4.3.1.2, sabemos que para el caso $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm, la forma de estructura doble se mantendrá, obteniendo así un perfil en el potencial químico superficial en el que el mínimo absoluto se encontraría justo en la zona de mayor curvatura (cóncava), correspondiente a aquella delimitada por el diámetro interior de la estructura. Por otra parte, para el caso $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm, tenemos que la forma de estructura doble prácticamente se pierde, resultando un motivo con una estructura similar a la de un motivo de estructura simple, siendo en este caso más alargado a lo largo de la dirección $[110]$ respecto a la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Para nuestro caso, en el que no se crece una capa heteroepitaxial sobre el sustrato grabado antes de proceder a depositar el InAs, el potencial químico superficial depende linealmente con la curvatura de la superficie (expresión 4.1), siendo menor dicho potencial químico en aquellas zonas cóncavas definidas sobre la superficie (lugares más favorables para la nucleación de los puntos de InAs) respecto a la superficie plana. Las diferencias en la curvatura de los perfiles trazados sobre la imagen AFM de la superficie grabada pueden ser calculadas a partir de la segunda derivada de la curva geométrica que define el perfil. En este sentido, el signo de la segunda derivada (positivo/negativo) nos indicará la curvatura (cóncava/convexa), mientras que el módulo de la segunda derivada nos dará información sobre aquellas zonas en las que los cambios en la curvatura son más acusados.

En la parte izquierda de la Fig. 4.33 se muestran las imágenes AFM correspondientes al resultado obtenido después de depositar 1.5 ML de InAs sobre un sustrato grabado con óxidos de estructura doble, cuando no se ha crecido una capa espaciadora de GaAs (a) y cuando el espesor de esta capa es de 7 nm (b). En la parte derecha de esta figura se muestran las imágenes correspondientes a la segunda derivada de la imagen AFM del motivo justo antes de depositar el InAs. En la parte central de la figura se muestran los perfiles AFM trazados a lo largo de las direcciones cristalográficas $[110]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$ sobre: las imágenes AFM del motivo inicial (línea negra); las imágenes AFM de los puntos de InAs obtenidos después de depositar el InAs (línea azul); las imágenes AFM correspondientes a la segunda derivada de las imágenes AFM del motivo inicial (línea roja). Como puede observarse en esta figura, la nucleación de los puntos de InAs en el interior de los motivos tiene lugar justamente en aquellas zonas donde la segunda derivada del perfil trazado sobre la imagen AFM del motivo presenta un máximo, correspondiéndose las imágenes AFM de los puntos de InAs obtenidos con las imágenes de la segunda derivada de las imágenes AFM de los motivos para ambos casos ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm y $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm). En concreto, para el caso $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm (motivo inicial simétrico con estructura doble

en las direcciones $[110]$ y $[\bar{1}\bar{1}0]$), se obtiene nucleación de un único punto de InAs localizado justo en la zona más interna de la estructura de los motivos, mientras que para el caso $\theta_{\text{GaAs}}=7^\circ$ nm (motivo inicial con estructura simple alargado en la dirección $[110]$ respecto a la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$), se obtienen dos puntos cuánticos alineados a lo largo de la dirección $[110]$.

Estos resultados indican claramente que los procesos de nucleación de InAs en el interior de los motivos pueden explicarse en base a consideraciones geométricas del potencial químico superficial, teniendo lugar dicha nucleación preferentemente en aquellas zonas cóncavas (curvatura positiva) en la que el cambio de curvatura tiene lugar de una manera más acusada.

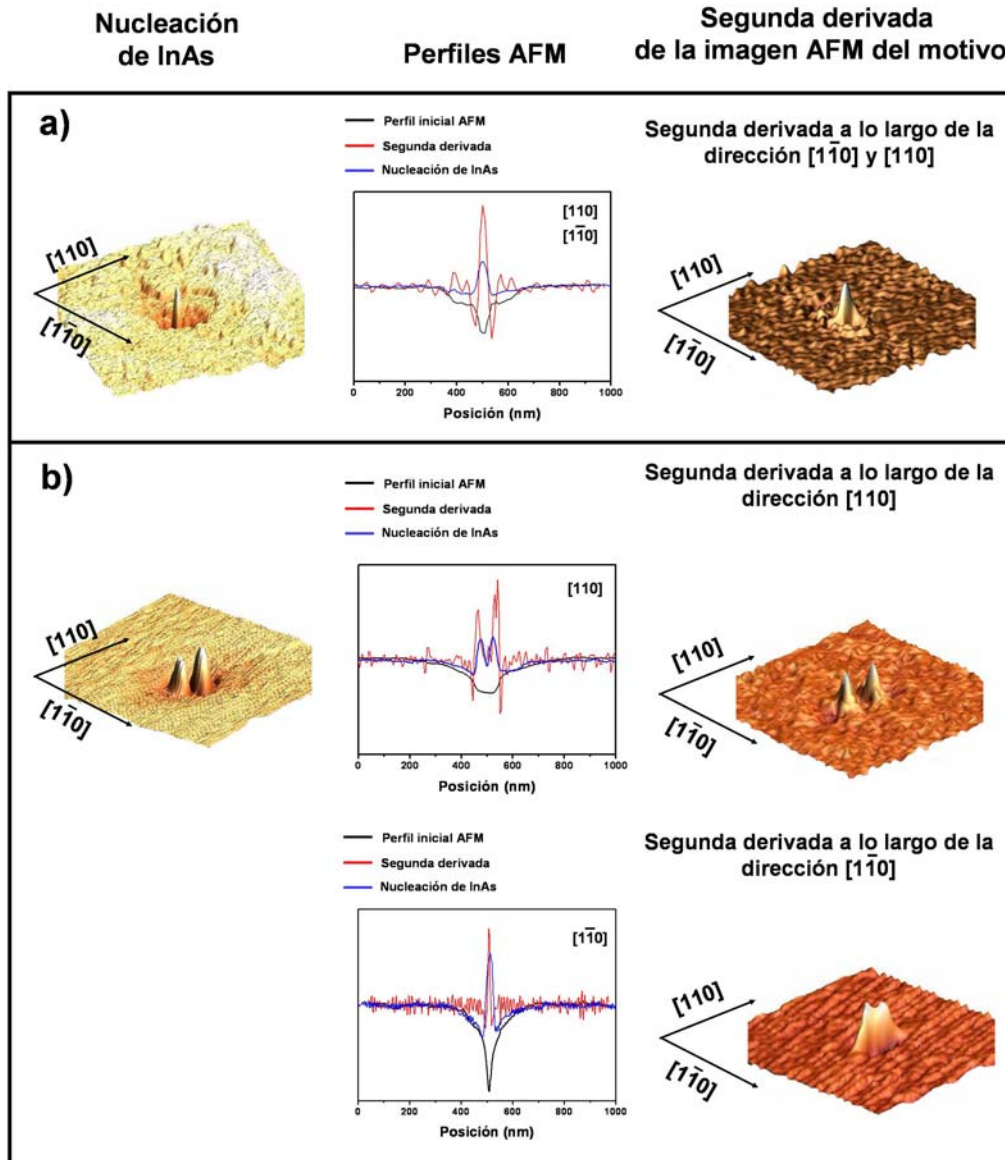


Fig. 4.33.- A la izquierda se muestran las imágenes AFM de los puntos de InAs obtenidos después de depositar 1.5 ML de InAs sobre los motivos iniciales para los casos $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm (a) y $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm (b). A la derecha se muestran las imágenes obtenidas después de realizar la segunda derivada a las imágenes AFM correspondientes a los motivos iniciales a lo largo de las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[110]$. En el centro se representan los perfiles trazados sobre: las imágenes AFM de los motivos iniciales (línea negra); las imágenes AFM de los puntos de InAs obtenidos (línea azul); las imágenes correspondientes a la segunda derivada realizada sobre las imágenes AFM de los motivos iniciales a lo largo de las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[110]$. Para el caso $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm, el motivo inicial es simétrico, por lo que se obtienen los mismos resultados en el cálculo de la segunda derivada para ambas direcciones cristalográficas.

4.3.2.4.- Crecimiento de “moléculas” laterales de puntos cuánticos de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001).

El desarrollo de un proceso tecnológico que permita la obtención de moléculas laterales de puntos cuánticos controlando tanto su lugar de formación como el número de puntos cuánticos obtenido en cada molécula, resulta de gran interés tanto para el estudio de la física fundamental involucrada en los procesos de interacción entre puntos cuánticos acoplados, como para el desarrollo de aplicaciones en el campo de la computación cuántica [118-121]. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que mediante el uso combinado de la técnica de oxidación local mediante AFM y la técnica de crecimiento MBE, es posible conseguir de una manera efectiva puntos cuánticos de InAs sobre sustratos grabados de GaAs(001) con un alto grado de control en el lugar de formación de éstos. Como ya se ha visto, tanto el tamaño y la forma de las estructuras de óxido inicialmente fabricadas, como el crecimiento de una capa espaciadora de GaAs, condicionan el proceso de nucleación, dando lugar a la obtención de uno o más puntos de InAs por motivo fabricado. Por ello, con el objetivo de desarrollar un proceso de fabricación de “moléculas” laterales de puntos cuánticos con control en el número de los puntos cuánticos obtenidos por “molécula” de una manera reproducible, se estudió detalladamente la dependencia del proceso de nucleación del InAs con el tamaño, la forma y la orientación cristalina de las estructuras de óxido inicialmente fabricadas [122]. El entrecomillado de la palabra molécula en este apartado es debido a que hablamos de moléculas desde un punto de vista únicamente estructural o morfológico, pues en este trabajo de tesis no se ha procedido a estudiar el comportamiento como tal desde un punto de vista electrónico y/u óptico.

En la Fig. 4.34 se muestran las imágenes AFM de líneas de óxido con una anchura de 120 nm, una longitud de 500 nm y una altura de 8 nm, fabricadas a lo largo de las direcciones cristalográficas $[1\bar{1}0]$ (a1), $[010]$ (b), y $[110]$ (c), así como el resultado obtenido después de realizar el ataque con HF, el proceso de preparación de la superficie ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm) y el crecimiento de 1.5 ML de InAs (d1, e, f). A la derecha de la figura se muestran los perfiles trazados sobre las imágenes AFM de los motivos obtenidos a lo largo de su longitud (g, h, i). Para la fabricación de las líneas de óxido se aplicó un voltaje de -10V entre la punta y la muestra, para una velocidad de barrido de 0.035 $\mu\text{m/s}$, una amplitud de oscilación de la micro-palanca de 25 nm y una distancia punta-muestra de 24 nm. Inicialmente, se realizó un proceso de preparación de la superficie grabada que consistía en un tratamiento de dicha superficie con H

($t_H = 30$ min, $P_H = 1 \times 10^{-5}$ Torr, $BEP(As_4) = 5 \times 10^{-7}$ Torr). A continuación, se procedió al crecimiento de 1.5 ML de InAs (0.01 ML/s) a $T_S = 500$ °C y $BEP(As_4) = 5 \times 10^{-7}$ Torr.

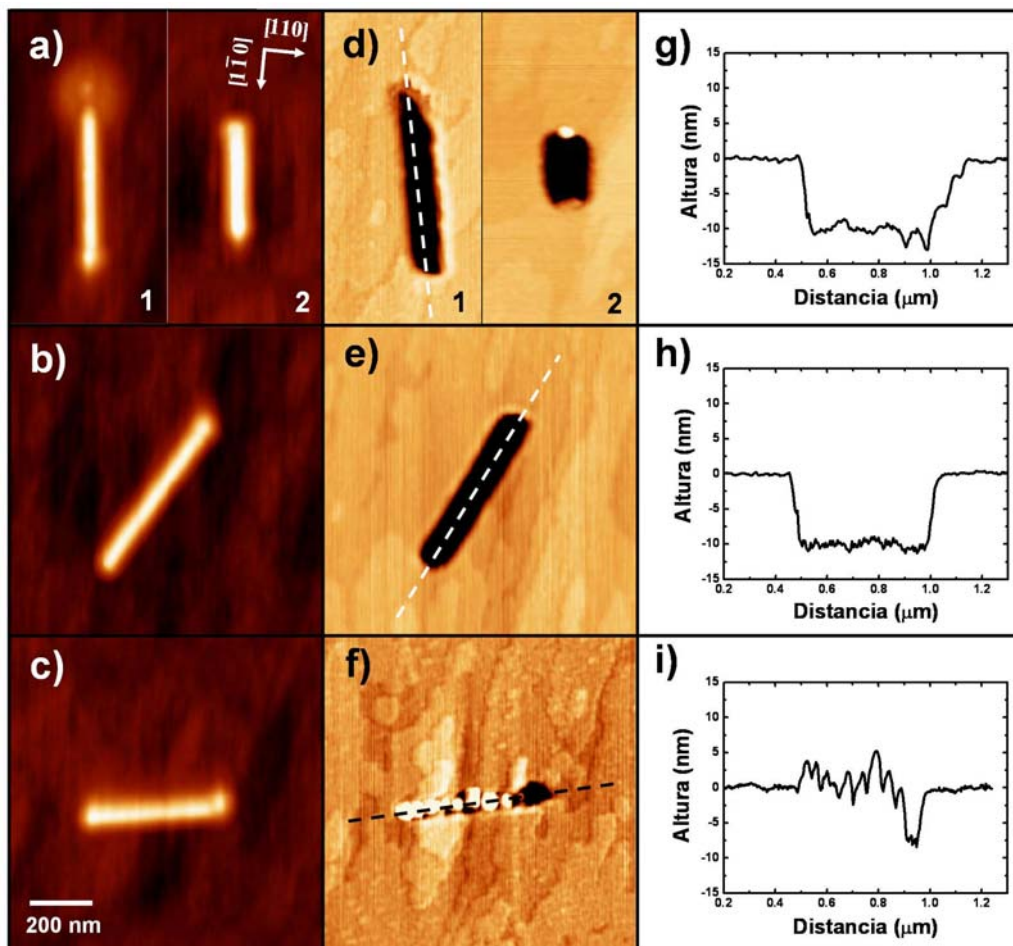


Fig. 4.34.- Imágenes AFM de líneas de óxido fabricadas a lo largo de las direcciones cristalográficas $[1\bar{1}0]$ (a), $[100]$ (b), y $[110]$ (c), así como del resultado obtenido después de realizar el ataque con HF, el proceso de preparación de la superficie ($\theta_{GaAs} = 0$ nm) y el crecimiento de 1.5 ML de InAs (d-f). A la derecha de la figura (g-i) se muestran los perfiles trazados sobre las imágenes AFM (d1-f).

Los resultados obtenidos muestran una alta selectividad en el proceso de nucleación de InAs en el interior de los motivos fabricados a lo largo de la dirección cristalográfica $[110]$ respecto a las direcciones $[1\bar{1}0]$ y $[010]$, en las que no se observa nucleación de InAs de una manera apreciable. Nuestros resultados experimentales muestran que después de los distintos procesos de preparación de la superficie, se observa claramente la formación de facetas tipo B (terminadas en As) cuya traza es paralela a la dirección $[110]$ en el interior del motivo. Así pues, los resultados obtenidos podrían entenderse considerando que los átomos de In migrarían en primera instancia sobre la superficie de GaAs(001) hacia aquellas zonas con un menor potencial

químico (interior de los motivos), incorporándose preferentemente en aquellas áreas que presenten facetas tipo B [57], de manera análoga a como ocurre con los átomos de Ga. No obstante, no se observa nucleación de InAs en las áreas correspondientes a la parte superior e inferior del motivo definido a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ (Fig. 4.34(d1)), en las que se esperaría la presencia de facetas y/o escalones atómicos tipo B. Sin embargo, aumentando el ancho de la línea de óxido fabricada a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ desde un valor de 120 nm a 160 nm, se consigue aumentar sensiblemente la incorporación de InAs en estas zonas (ver Fig. 4.34(a2) y (d2)). Así pues, la alta selectividad obtenida en el proceso de nucleación cuando la longitud del motivo a lo largo de la dirección $[110]$ es igual o superior a 160 nm, puede ser atribuida a la presencia de un área significativa (desde el punto de vista de incorporación) de facetas tipo B en el interior del motivo, como para actuar como zonas preferentes de nucleación para el InAs. En base a estas consideraciones, resulta obvio pensar que la formación de uno o más puntos cuánticos en las zonas interiores del motivo podría asociarse al área total de facetas tipo B presentes en el interior del motivo, siendo mayor el número de puntos cuánticos obtenidos cuanto mayor sea el área de facetas tipo B definidas en el interior del motivo, o lo que es lo mismo, cuanto mayor sea la longitud del motivo a lo largo de la dirección $[110]$.

Por lo tanto, para la obtención de moléculas laterales de puntos cuánticos, se procedió a la fabricación de líneas de óxido de distintas longitudes a lo largo de la dirección $[110]$. Para estudiar la influencia del crecimiento de una capa de GaAs en el proceso de nucleación del InAs, este estudio se realizó para los casos $\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm y $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm.

En la Fig. 4.35 se muestran las imágenes AFM de las estructuras de óxido fabricadas, en las que se varía la longitud a lo largo de la dirección $[110]$ desde 160 nm hasta 270 nm (a, b, c). La longitud a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ para todos los óxidos es de 160 nm, manteniendo una altura de 8 nm. Los resultados obtenidos después de realizar el proceso de preparación de la superficie ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm) y el crecimiento de 1.5 ML de InAs, muestran que el número de puntos cuánticos obtenidos en el interior de los motivos para las dimensiones de las estructuras de óxido estudiadas puede variarse sin más que variar las dimensiones del óxido inicial a lo largo de la dirección $[110]$, obteniéndose un único punto cuántico para el caso de una estructura de punto de óxido (160x160 nm), así como “moléculas” laterales de dos y tres puntos cuánticos alineados, para el caso de líneas de óxido de dimensiones (160x230 nm) y (160x270 nm), respectivamente (ver Fig.4.35(d, e, f, g, h, i)).

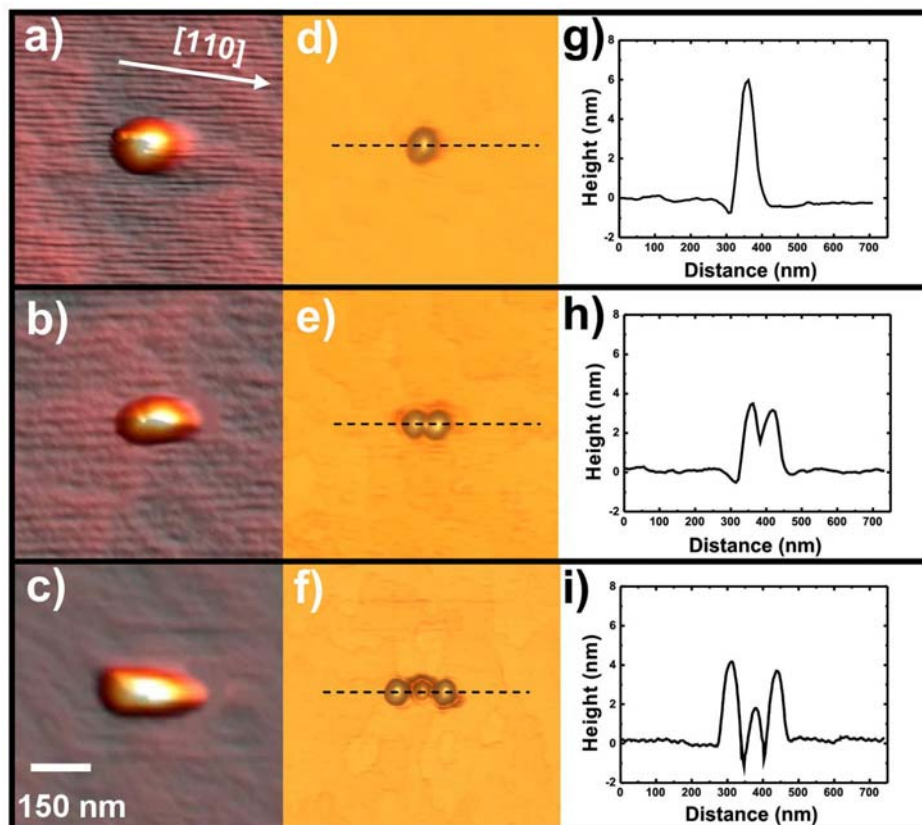


Fig. 4.35.- Imágenes AFM de las estructuras de óxido fabricadas: punto de óxido con dimensiones laterales 160x160 nm (a), y líneas de óxido con dimensiones 160x220 nm (b) y 160x270 nm (c). En la parte central de la figura se muestran las imágenes AFM correspondientes a un punto cuántico aislado (d) y moléculas de dos y tres puntos cuánticos (e, f) obtenidos después de realizar los procesos de preparación de la superficie ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm) y el crecimiento de 1.5 ML de InAs. En la parte derecha de la figura se muestran los perfiles trazados sobre las imágenes de los puntos cuánticos sus lugares de

En la Fig. 4.36 se muestran las imágenes AFM correspondientes a las estructuras de óxido fabricadas (a, b, c), y los resultados obtenidos después de realizar el proceso de preparación de la superficie ($\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm) y el crecimiento de 1.5 ML de InAs (d, e, f). A la derecha de la figura se muestran los perfiles trazados sobre los puntos cuánticos de InAs obtenidos (g, h, i). Los resultados obtenidos en este caso muestran igualmente una alta selectividad en el proceso de nucleación de InAs en el interior de los motivos del grabado, obteniéndose de igual manera puntos cuánticos aislados o moléculas laterales de dos y tres puntos cuánticos alineados en función de las dimensiones y la forma de la estructura de óxido inicial. La distancia media entre los máximos de los puntos cuánticos obtenidos en las moléculas es de 54 ± 3 nm, suficientemente pequeña como para asegurar la interacción entre los portadores de puntos cuánticos adyacentes (punto cuánticos acoplados), según los trabajos publicados hasta la fecha [33,123]. En principio, el número de puntos cuánticos que podrían obtenerse en

las “moléculas” podría aumentarse sin más que aumentar la longitud de la línea de óxido fabricada a lo largo de la dirección $[110]$, sin límite en el número de éstos en cada molécula.

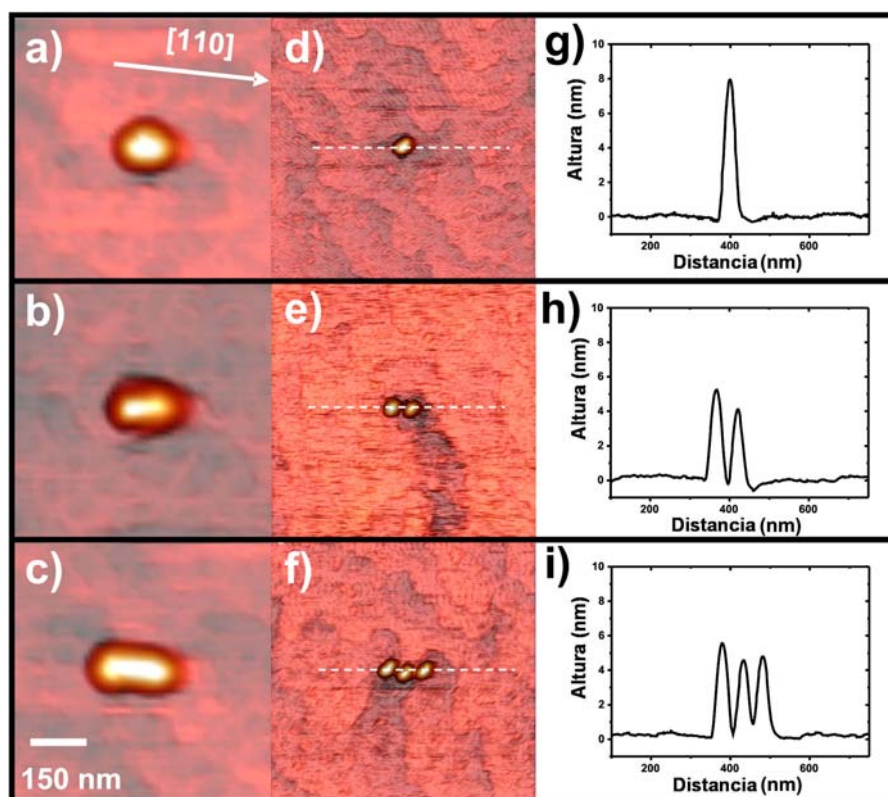


Fig. 4.36.- Imágenes AFM de las estructuras de óxido fabricadas: punto de óxido con dimensiones laterales 160x160 nm (a), y líneas de óxido con dimensiones 160x220 nm (b) y 160x270 nm (c). En la parte central de la figura se muestran las imágenes AFM correspondientes a un punto cuántico aislado (d) y moléculas de dos y tres puntos cuánticos (e, f) obtenidos después de realizar los procesos de preparación de la superficie ($\theta_{\text{GaAs}}=7^\circ$) y el crecimiento de 1.5 ML de InAs. En la parte derecha de la figura se muestran los perfiles trazados sobre las imágenes de en el desarrollo real de dispositivos).

4.3.3.- Valoración del proceso de fabricación desarrollado.

Para valorar el proceso de fabricación desarrollado en este trabajo de tesis para la obtención de puntos cuánticos de InAs con control en su lugar de formación, se procedió a realizar la caracterización óptica por micro-fotoluminiscencia (μ -PL) de un punto cuántico aislado.

Para realizar la caracterización óptica de un solo punto cuántico aislado situado en uno de los motivos del grabado, se creó una muestra de puntos cuánticos con control en sus lugares de formación sobre la que se procedió a realizar un recubrimiento de dichos puntos cuánticos mediante el crecimiento de 50 nm de GaAs. Para ello, se realizaron los procesos de preparación de la superficie y crecimiento de InAs en las condiciones experimentales

optimizadas que se han presentado en anteriores apartados. Esto es, se realizó un proceso de preparación de la superficie grabada a $T_S=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, el cual consistía en un tratamiento de dicha superficie con H ($t_H=30\text{ min}$, $P_H=1\times 10^{-5}\text{ Torr}$, $\text{BEP}(\text{As}_4)=5\times 10^{-7}\text{ Torr}$) y el crecimiento de una capa de GaAs ($\theta_{\text{GaAs}}=7\text{ nm}$) ($\text{BEP}(\text{As}_4)=2\times 10^{-6}\text{ Torr}$). A continuación se procedió a realizar el crecimiento de 1.5 ML de InAs a 0.01 ML/s ($T_S=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{BEP}(\text{As}_4)=5\times 10^{-7}\text{ Torr}$) y el crecimiento de una capa de 50 nm de GaAs en un proceso compuesto por dos pasos: i) crecimiento de los 20 nm iniciales a $T_S=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ manteniendo la misma presión de As_4 utilizada durante el crecimiento del InAs; ii) crecimiento de los 30 nm restantes cambiando la temperatura y la presión de As_4 dinámicamente ($T_S=580\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{BEP}(\text{As}_4)=2\times 10^{-6}\text{ Torr}$) sin interrumpir el crecimiento [77].

4.3.3.1.- Localización de la matriz de puntos cuánticos.

Dado que el campo visual en el montaje experimental utilizado para las medidas de micro-fotoluminiscencia, está restringido a áreas no superiores a las $40\times 40\text{ }\mu\text{m}^2$, para la localización de la zona litografiada (puntos cuánticos), será necesario definir unas marcas sobre la superficie alrededor de dicha zona. Estas marcas consistirán en un marco de oro en cuyo interior se encontraría localizada la matriz de puntos cuánticos. Dado que el oro presenta una mayor reflectividad óptica que el sustrato (GaAs), el marco será claramente visible cuando se proceda a la localización de éste sobre la superficie del sustrato en el sistema confocal utilizado para realizar las medidas de micro-fotoluminiscencia. La distancia entre los bordes internos de este marco es de $30\text{ }\mu\text{m}$, siendo el ancho de las líneas de oro de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$. La fabricación de este marco sobre la superficie se llevó a cabo mediante litografía por haz de electrones en un microscopio electrónico de barrido SEM (del inglés, “*scanning electron microscopy*”). Para ello, en primer lugar se depositó sobre la superficie inicial una capa de resina positiva tipo PMMA A4 (poli-metil metacrilato al 4% en disolvente anisole) mediante una centrifugadora (spinner). A continuación, la resina es curada en un horno a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora, en cuyo proceso se evapora el disolvente de la resina.

Como se explicó en el apartado 3.5.1, el mapa de localización obtenido mediante la óptica del sistema AFM nos permite localizar la zona litografiada (puntos cuánticos) con un error de $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ respecto a las marcas mecánicamente grabadas sobre la superficie del sustrato (ver Fig. 3.25). Dado que después de depositar la capa de resina sobre la superficie, las marcas mecánicas continúan siendo claramente visibles sobre la superficie, podremos utilizar a éstas como referencia en el proceso de fabricación del marco de oro. Debido a que el mapa para la

localización de las matrices de óxido fue realizado en el sistema AFM, para su posterior localización en el sistema SEM en el que se llevó a cabo la litografía, previamente fue necesario realizar un calibrado entre ambos sistemas (calibrado AFM-SEM). Para evitar que el daño introducido en el material durante el proceso de fabricación de las marcas mecánicamente grabadas sobre la superficie pueda afectar tanto a los procesos de formación de los puntos cuánticos en el interior de los motivos del grabado, como a las propiedades ópticas de éstos, las zonas grabadas fueron fabricadas a distancias no inferiores a 100 μm de éstas.

Una vez realizado el calibrado AFM-SEM y enfocado el haz de electrones sobre la muestra, se procede a realizar la exposición de las zonas que se deseen litografiar a dicho haz de electrones, utilizando una dosis de 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para un voltaje de 25kV. Después de realizar la exposición de la resina, se procede al revelado de la misma. Para ello, la muestra se introduce en una mezcla de 4-metil 2-pentanona e isopropílico (1:3) en ultrasonidos durante unos 45 segundos. Posteriormente, ésta se introduce otros 45 segundos en isopropílico para frenar el ataque y limpiar los restos sobre la superficie. Finalmente, la muestra se seca mediante flujo de nitrógeno seco, resultando una superficie cubierta por resina excepto en aquellas zonas que estuvieron expuestas al haz de electrones, las cuales quedan descubiertas. A continuación, se procede a depositar sobre la muestra una capa de Cr (4 nm) y Au (30 nm) mediante evaporación de los metales en un sistema de *sputtering* (metalizadora). Para terminar con el proceso, se procede a eliminar toda la resina sobre la superficie mediante un ataque con acetona e isopropílico en ultrasonidos. Como resultado final obtenemos una superficie de GaAs en la que queda litografiado un marco de oro en cuyo interior se encontraría localizada la matriz de puntos cuánticos.

En la Fig. 4.37(a) se muestra una imagen óptica del marco de oro litografiado sobre la superficie de la muestra. Para este caso, según el mapa de localización inicial obtenido durante el proceso de fabricación de la matriz de puntos de óxido (sistema AFM), y después de realizar el calibrado entre los sistemas AFM/SEM, ésta debería estar localizada en la región interior al marco de oro, correspondiente a la esquina superior izquierda, tal y como puede verificarse en las imágenes AFM correspondientes a esta zona (matriz de óxidos), mostradas en la Fig. 4.37(b) y (c).

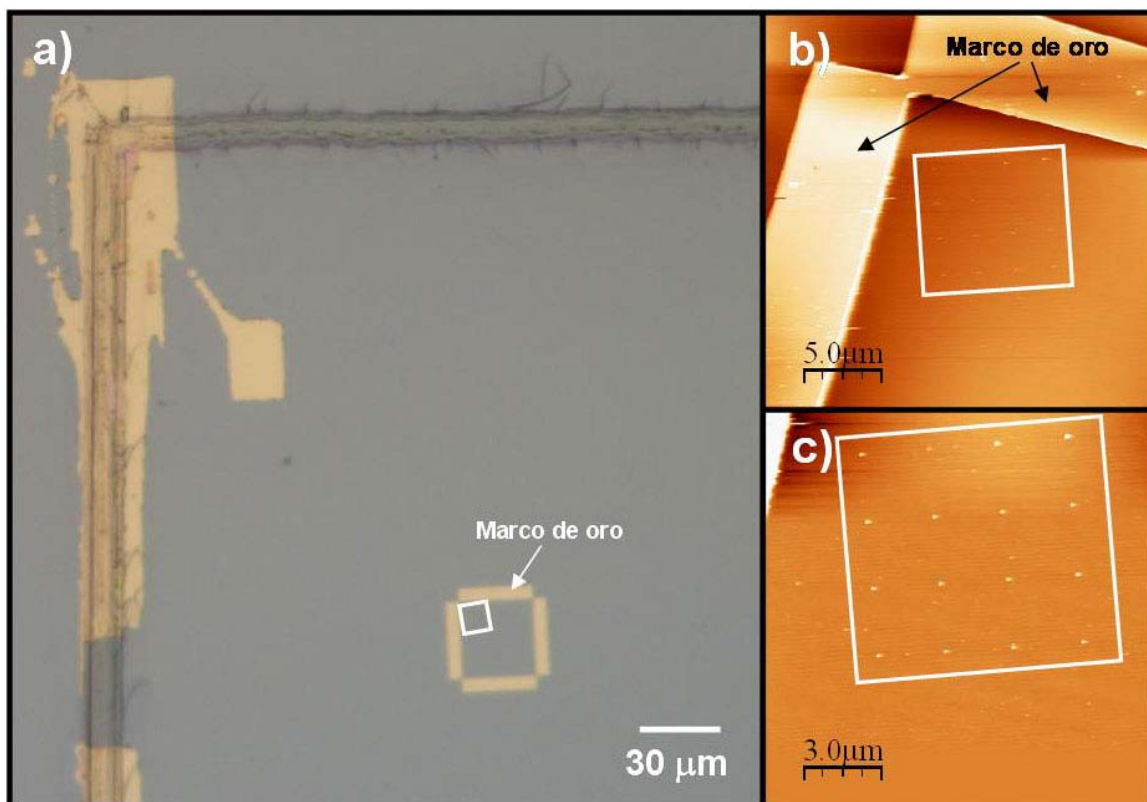


Fig. 4.37.- Imagen óptica del marco de oro sobre la superficie de la muestra fabricado mediante litografía por haz de electrones en un microscopio electrónico de barrido SEM (a). En (b) y (c) se muestran las imágenes AFM de la región interior al marco situada en la esquina superior izquierda del marco. Como puede observarse, las matrices de puntos de óxido se encuentran situadas en el interior del marco de oro, en aquella región esperada según el mapa de localización obtenido en el proceso de fabricación de las matrices de puntos de óxido.

4.3.3.2.- Medida de la respuesta óptica de un punto cuántico aislado mediante micro-fotoluminiscencia.

Las medidas de caracterización óptica que se presentan en este apartado fueron realizadas por el Dr. Benito Alén (perteneciente al grupo MBE del Instituto de Microelectrónica de Madrid) en el Laboratorio de Espectroscopia Óptica para Nanociencias de la Universidad de Valencia, liderado por el Prof. Juan Martínez-Pastor. Para realizar la caracterización óptica de puntos cuánticos aislados se utilizó un microscopio confocal (apertura numérica del objetivo=0.55) a una temperatura de trabajo $T=5$ K. Para generar la señal de excitación se utilizó un láser de Ti-Zafiro sintonizado en longitud de onda a 790 nm, el cual puede operar en modo continuo o pulsado a una frecuencia de 76 MHz, con una anchura de pulso inferior al picosegundo. La sección transversal del haz láser tiene aproximadamente un diámetro de $2 \mu\text{m}$ y se corresponderá con el área de la región inspeccionada. Para la medida de los espectros de la señal de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos se hace uso de un detector de carga

acoplada CCD (del inglés, “*Charged Coupled Device*”), mientras que para las medidas con resolución temporal TRPL (del inglés, “*Time Resolved PhotoLuminescence*”) se hace uso de un fotodiodo de avalancha de Si APD (del inglés, “*Avalanche PhotoDiode*”), ambos acoplados a un espectrómetro con una distancia focal de 0.3 m.

Para la medida de la micro-fotoluminiscencia, una vez localizado el marco de oro, se procedió a realizar barridos en la zona interior al marco en la que se esperaba encontrar los puntos cuánticos. En la Fig. 4.38 se muestra el espectro de fotoluminiscencia obtenido en una región de la muestra alejada del lugar donde se procedió a la fabricación del grabado.

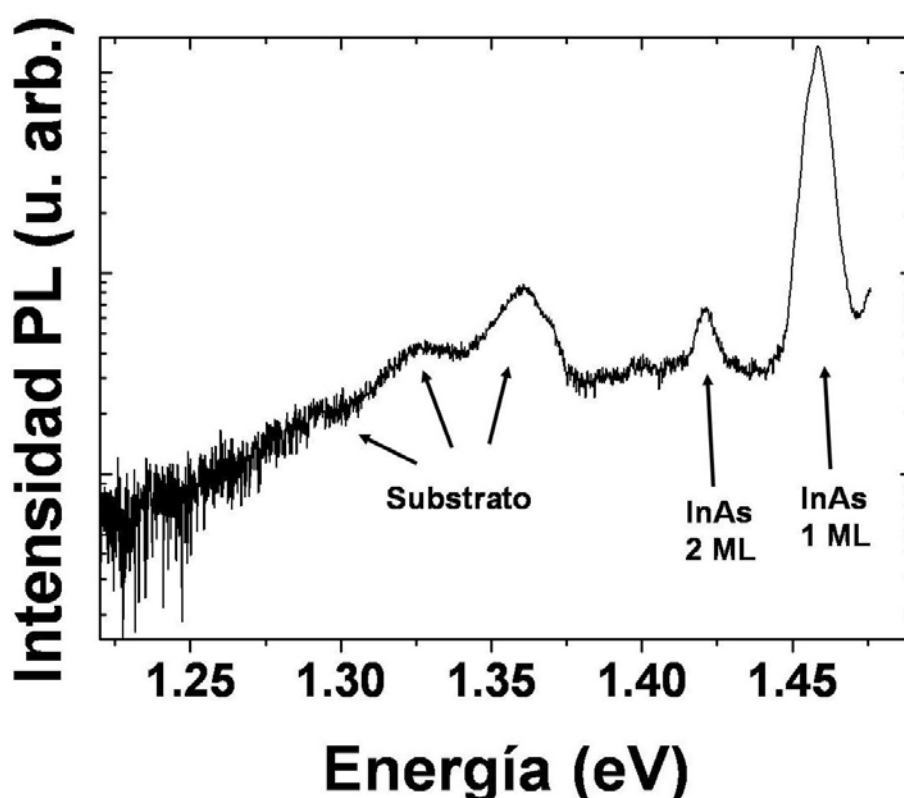


Fig. 4.38.- Espectro de emisión PL correspondiente a una región alejada de la zona grabada (potencia de excitación $\sim 20 \mu\text{W}$). Se distinguen varios picos correspondientes a: presencia de Cu en el substrato a 1.360 eV y sus réplicas fonónicas a 1.324 eV y 1.288 eV; capa mojanete de InAs de espesores de 1 ML y 2ML a 1.42 eV y 1.46 eV, respectivamente.

Como puede observarse en este espectro, obtenemos unos picos solapados en torno a 1.360 eV que se corresponden con la emisión debida a la presencia de Cu en el substrato y sus dos réplicas fonónicas a 1.324 eV y 1.288 eV [124]. Por otra parte, los picos a energías de 1.42 eV y 1.46 eV están asociados a la emisión de la capa mojanete (*wetting layer*) presente sobre el substrato de GaAs, formada durante el crecimiento del InAs. Esta emisión a dos energías diferentes es atribuida a la formación de una capa mojanete de espesor de 2 ML y 1 ML,

respectivamente. Cuando se procede al crecimiento de puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs, obtenemos que el pico de emisión correspondiente a la capa mojanete o *wetting layer* está en torno a 1.46 eV (1 ML). Esto querría decir que debido a que en estos experimentos se procedió al crecimiento de 1.5 ML de InAs (inferior al espesor crítico), no solamente obtenemos un pico en la emisión correspondiente a una capa mojanete de 1 ML, al igual que para el caso en el que se crecen puntos cuánticos auto-ensamblados, sino que también se observa emisión correspondiente a zonas en las que la capa mojanete tiene un espesor de hasta 2 ML, las cuáles pudieran corresponderse con islas extendidas 2D de InAs, formadas en las fases iniciales del proceso de formación de los puntos cuánticos auto-ensamblados sobre la superficie.

En la Fig. 4.39 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización mediante micro-fotoluminiscencia de un punto cuántico aislado situado en uno de los motivos del grabado.

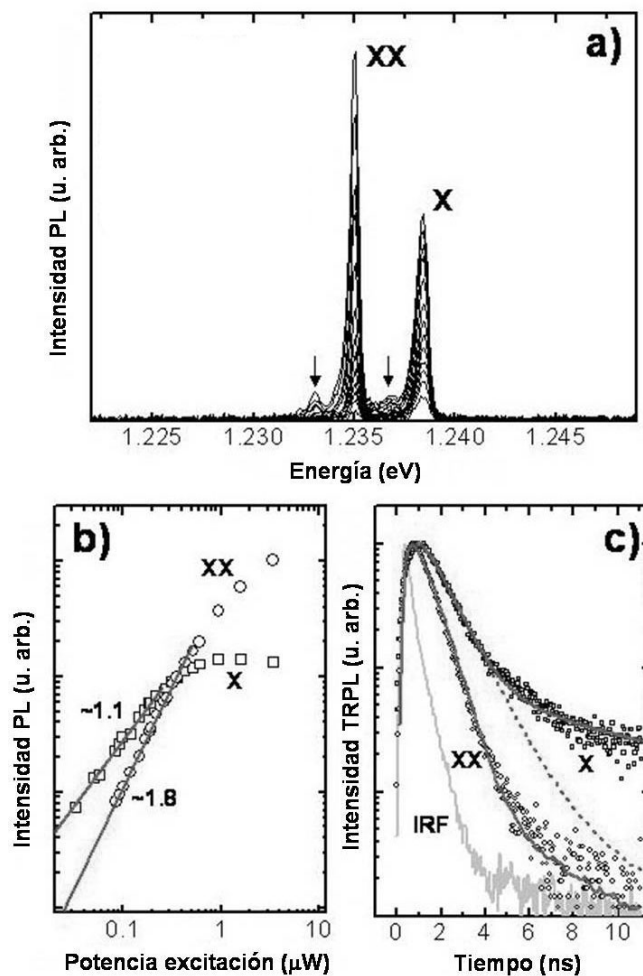


Fig. 4.39.-Evolución del espectro de emisión de la micro-fotoluminiscencia de un punto cuántico posicionado en uno de los motivos del grabado para distintas potencias de excitación (de 50 a 500 nW) (a). En (b) se muestra la intensidad integrada de la micro-fotoluminiscencia obtenida para las líneas excitónica (X) y biexcitónica (XX) en función de la potencia de excitación. En (c) se representan las curvas experimentales del decaimiento (símbolos blancos) en escala semilogarítmica para X y XX (potencia de excitación=40 nW). Las líneas continua y discontinua se corresponden con diferentes ajustes exponenciales convolucionados con la función de la señal introducida por el sistema en la medida IRF (del inglés, “Impulse Response Function”).

En concreto, en la Fig. 4.39(a) se muestran los espectros de la micro-fotoluminiscencia del punto cuántico en función de la potencia de excitación (50-500 nW). En éstos, se pueden identificar dos picos correspondientes a las líneas excitónica (X) y biexcitónica (XX), las cuáles muestran un desdoblamiento similar al observado en puntos cuánticos auto-ensamblados emitiendo a esta energía [125]. Por otra parte, en la Fig. 4.39(b) se muestra en escala logarítmica la intensidad integrada de micro-fotoluminiscencia para X y XX en función de la potencia de excitación, encontrándose una dependencia lineal y superlineal, respectivamente. Esto verifica el carácter excitónico y biexcitónico de cada una de las transiciones (X y XX respectivamente) [126,127]. En la Fig. 4.39(a) aparecen indicadas mediante flechas dos picos de baja intensidad que pudieran ser atribuidos, dada su baja energía de enlace, a especies cargadas positivamente. Estas líneas podrían estar asociadas a la presencia de impurezas en la intercara entre el sustrato grabado y la epitaxia, las cuales, dada la proximidad entre el punto cuántico y dicha intercara, pueden afectar a la respuesta óptica de éste [83]. En este sentido, el tiempo de decaimiento de las principales transiciones observadas (X y XX), nos puede aportar información muy valiosa sobre la influencia de dichas impurezas en la calidad óptica del punto cuántico. Además, la medida del tiempo de decaimiento será un elemento más a considerar a la hora de asignar identidad a cada una de las transiciones observadas, ya que es bien conocido que el tiempo de decaimiento para la transición X debe de ser aproximadamente el doble que el tiempo de decaimiento esperado para la transición XX. Esto es debido a la estructura electrónica para ambas especies excitónicas, según la cual la transición XX tiene dos caminos posibles de recombinación, mientras que la transición X tan solo tiene uno [127,128] (ver Fig. 4.40).

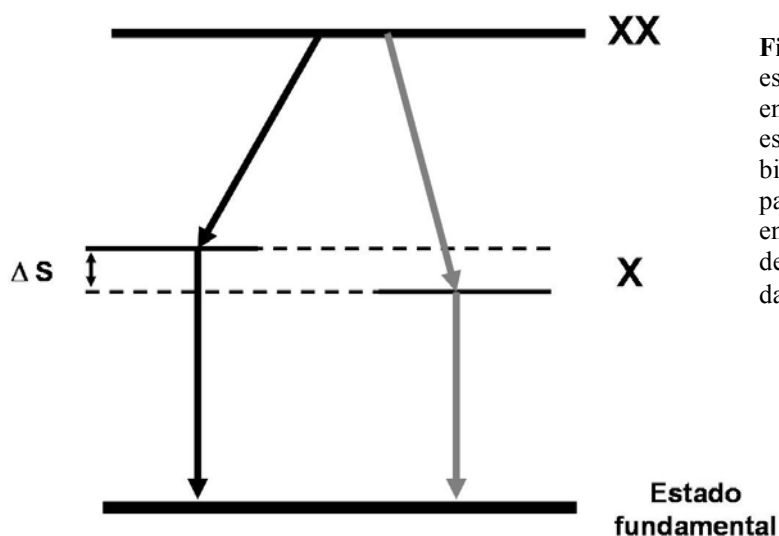


Fig. 4.40.- Representación esquemática de los niveles de energía correspondientes a las especies excitónica (X) y biexcitónica (XX). Generalmente, para puntos cuánticos auto-ensamblados, existe un desdoblamiento de este nivel (X) dado por el valor ΔS .

En la Fig. 4.39(c) se representan las curvas de micro-fotoluminiscencia resuelta en el tiempo para las líneas X y XX (símbolos blancos), junto con las curvas exponenciales que mejor ajustan a los datos experimentales obtenidos (líneas continua y discontinua). Para realizar los ajustes a los datos experimentales, se realiza un cálculo convolucionando con la curva correspondiente a la respuesta del sistema (gris claro). Así pues, la curva correspondiente al decaimiento en el tiempo de la transición XX puede ajustarse bastante bien según una ley exponencial considerando una única constante de decaimiento, $\tau_{XX} \sim 665 \pm 5$ ps (línea continua). Este valor es aproximadamente la mitad que el obtenido para la transición X, considerando únicamente su decaimiento inicial, $\tau_X \sim 1180 \pm 40$ ps (línea discontinua), lo cual concuerda bastante bien con lo esperado para estas especies excitónicas. El ajuste completo de toda la curva experimental correspondiente al excitón, puede realizarse considerando dos componentes. Una con $\tau_X \sim 1180 \pm 40$ ps, y otra, con menor peso, con $\tau_X \sim 8 \pm 2$ ns (línea continua), lo cual concuerda bastante bien con los resultados obtenidos por otros autores para puntos cuánticos auto-ensamblados [128]. En cualquier caso, el aspecto más importante a tener en cuenta es el valor tan alto encontrado en el tiempo de decaimiento inicial para las transiciones X y XX, ya que según los resultados experimentales de Wang et al. [83] sería de esperar una gran disminución de éste debido a la proximidad del punto cuántico a la intercara con el sustrato (7 nm). En concreto, estos autores encontraron una reducción del tiempo de decaimiento desde un valor de 550 ps hasta 65 ps, cuando se disminuye la distancia entre el punto cuántico y la superficie libre de la capa de recubrimiento (superficie de la muestra expuesta a la atmósfera) desde un valor de 15 nm hasta 9 nm. En nuestro caso particular, los tiempos de decaimiento observados para las transiciones X y XX muestran unos valores similares a los observados para puntos cuánticos auto-ensamblados situados a distancias muy alejadas de la intercara con el sustrato. Esto demuestra una vez más que mediante el uso del método de preparación de la superficie presentado en el apartado 4.2.2, pueden obtenerse superficies con una baja densidad de trampas y/o centros de nucleación no radiativos, permitiendo obtener altas eficiencias de emisión óptica en puntos cuánticos situados a tan solo 7 nm de dicha superficie.

Con el objetivo de demostrar la compatibilidad del proceso de fabricación presentado en este trabajo tesis con la obtención de fuentes eficientes emisoras de fotones individuales, se procedió a evaluar la función de correlación de segundo orden $g^{(2)}(\tau)$ entre los fotones emitidos correspondientes a la transición X, haciendo uso para ello de un sistema experimental tipo Hanbury Brown-Twiss (HBT) [129]. En la Fig. 4.41 se muestra esquemáticamente un sistema experimental de este tipo (HBT). Para los estudios de correlación temporal en la emisión de

fotones de un punto cuántico, el haz de fotones emergente del espectrómetro (filtrados a la energía correspondiente a la transición X) pasa a través de un divisor 50/50 del haz (beamsplitter). Este divisor de señal desvía con una probabilidad del 50% los fotones en dos direcciones hacia los detectores APD-1 y APD-2, los cuales son idénticos (situados a la misma distancia del divisor de haz) y se encargarán de registrar el número de fotones incidentes a lo largo del tiempo. Para realizar los estudios de correlación temporal de las dos señales detectadas por los ADPs, éstas son introducidas en un sistema electrónico, mediante el cual obtendremos los histogramas característicos de la medida de la correlación temporal en la emisión de fotones del punto cuántico considerado. Así pues, la función $g^{(2)}(\tau)$ nos aportará información sobre las coincidencias en el tiempo en la detección de fotones en los APDs, siendo τ el tiempo transcurrido desde el momento en que uno de los APD detecta un fotón hasta el momento en el que el otro APD detecta otro fotón. En el caso concreto de un emisor de fotones individuales, nunca se emitirán dos fotones simultáneamente, por lo que la función de correlación deberá tomar idealmente un valor cero para $\tau = 0$.

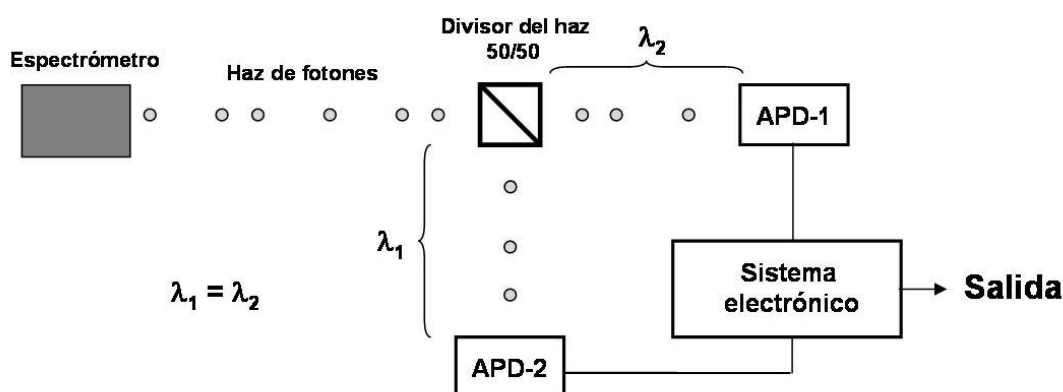


Fig. 4.41.- Representación esquemática de un sistema de medida de interferometría Hanbury Brown-Twiss.

En la Fig. 4.42 se muestra la medida experimental de la función de correlación $g^{(2)}(\tau)$ obtenida para la transición X. Esta función de correlación está formada por una serie de picos separados por el periodo de pulsado del láser utilizado (13.2 ns). Analizando el espectro obtenido, puede observarse una disminución en la intensidad de la señal para un valor $\tau = 0$ (antibunching), que como hemos comentado anteriormente es el rasgo característico de una fuente emisora de fotones individuales. No obstante, la probabilidad de la detección simultánea de dos fotones ($\tau = 0$) no llega a ser estrictamente cero, sino que es más bien del 46% de los

máximos obtenidos en los picos del espectro. Esto es debido a la presencia de emisión de fondo a la misma energía, la cual podría estar relacionada con la proximidad del punto cuántico a la intercara con el sustrato. Por lo tanto, estos efectos podrían disminuirse en trabajos futuros creciendo una capa de GaAs inicial de mayor espesor (>7 nm), con el objetivo de separar tanto como sea posible el punto cuántico de la intercara.

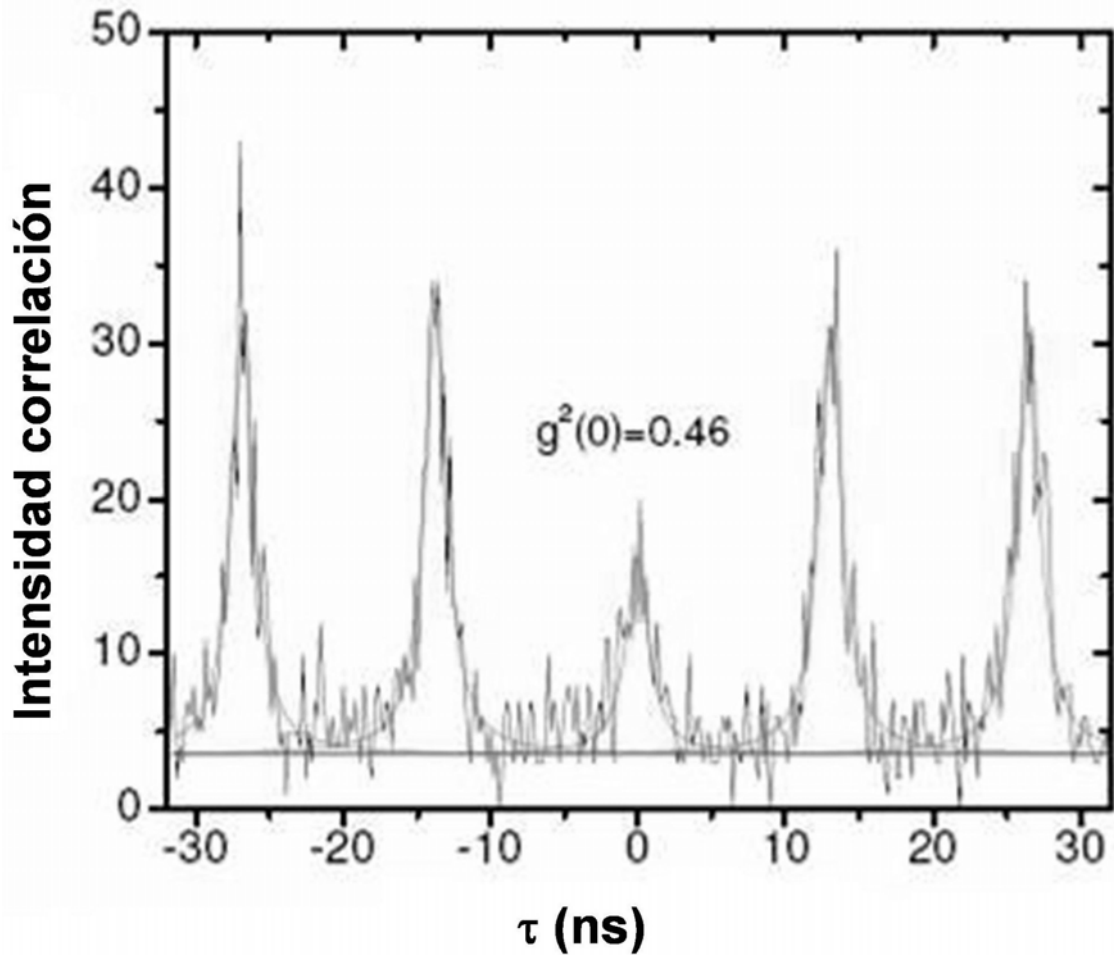


Fig. 4.42.- Histograma de correlación de fotones emitidos (transición X) por un punto cuántico posicionado en un motivo del grabado. La potencia de excitación media es de 40 nW.

4.4.- Conclusiones.

Las conclusiones obtenidas en este capítulo pueden resumirse como sigue:

- El estudio realizado sobre el proceso de optimización de la calidad de la intercara sustrato-epitaxia demuestra que mediante el uso combinado de sustratos epitaxiales, tiempos prolongados de exposición de la superficie de partida a flujo de H (≥ 45 min), y el crecimiento de una capa espaciadora de GaAs ($\theta_{\text{GaAs}} \geq 3.5$ nm), puede conseguirse una alta eficiencia de emisión óptica en puntos cuánticos situados en la proximidad de dicha intercara en un proceso plenamente compatible con el uso de sustratos grabados.
- En el estudio experimental de los procesos de incorporación y desorción de In sobre superficies de GaAs(001) en función de T_S y $\text{BEP}(\text{As}_4)$ se ha puesto de manifiesto que:
 - Para cada valor de la presión de As_4 utilizada existe una temperatura de corte (T_C) para el sustrato, a partir de la cual no se observa formación de núcleos 3D.
 - La velocidad de desorción del In es mayor cuando el átomo forma parte de núcleos 3D de InAs que cuando forma parte de la capa mojante (*wetting layer*).
 - A frente crecimiento parado, para cada par de valores T_S ($450^\circ \text{C} < T_S < 530^\circ \text{C}$) y $\text{BEP}(\text{As}_4)$ ($2 \times 10^{-7} \text{ Torr} < \text{BEP}(\text{As}_4) < 1.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) estudiado, existe un tiempo máximo de existencia de los núcleos 3D de InAs formados sobre la superficie.
- Los resultados obtenidos después del crecimiento de 1.5 ML de InAs sobre sustratos grabados demuestran:
 - Alta selectividad en el proceso de nucleación de InAs en el interior de los motivos del grabado, independientemente del crecimiento de una capa espaciadora de GaAs ($\theta_{\text{GaAs}}=0$ nm y $\theta_{\text{GaAs}}=7$ nm) y del tipo de motivo del grabado (simple o doble).

- Para las condiciones de crecimiento utilizadas ($T_s=500$ °C, velocidad de In de 0.01 ML/s, $BEP(As_4)=5 \times 10^{-7}$ Torr), el In se incorpora preferentemente en los planos tipo B del interior de los motivos del grabado.
 - Cuando los motivos son fabricados a lo largo de la dirección [110], el número de puntos cuánticos obtenidos depende directamente de la longitud inicial del mismo: posibilidad de fabricar “moléculas” laterales de puntos cuánticos.
 - Control en la densidad de puntos cuánticos a demanda mediante el cambio de la distancia entre los motivos del grabado.
-
- Se ha caracterizado mediante micro-fotoluminiscencia un punto cuántico aislado obtenido en uno de los motivos del grabado, encontrándose unas propiedades ópticas (eficiencia de emisión y tiempo de decaimiento de la transición excitónica X) comparables a la de puntos cuánticos auto-ensamblados situados a distancias alejadas de la intercara. De este modo queda validado todo el proceso de fabricación desarrollado en este trabajo de tesis. Además, mediante la medida experimental de la correlación en la emisión de fotones del punto cuántico, se ha demostrado que mediante el proceso de fabricación presentado en esta tesis pueden conseguirse puntos cuánticos con control en sus lugares de formación con un alto potencial para ser utilizados con éxito en el desarrollo real de dispositivos emisores de fotones individuales.

4.5.- Bibliografía.

- 1 "A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal", D.L. Klein, R. Roth, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, and P.L. McEuen, *Nature* **389**, 699 (1997).
- 2 "Fabrication and room-temperature characterization of a silicon self-assembled quantum-dot transistor", B.H. Choi, S. Hwang, I.G. Kim, H.C. Shin, Y.Kim, and E.K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3129 (1998).
- 3 "A Quantum Dot Single-Photon Turnstile device", P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu, *Science* **290**, 2282 (2000).
- 4 "Electrically Driven Single-Photon Source", B. E. Kardynal Z. Yuan, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie, and M. Pepper, *Science* **295**, 102 (2002).
- 5 "Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained In_xGa_{1-x}As on GaAs(100)", S. Guha, A. Madhukar, and K.C. Rajkumar, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2110 (1990).
- 6 "Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs", D. Leonard, K. Pond, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* **50**, 11687 (1994).
- 7 "Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices", L. Goldstein, F. Glas, Y. Marzin, M.N. Charasse, and G.L. Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- 8 "Study of the two-dimensional–three-dimensional growth mode transition in metalorganic vapor phase epitaxy of GaInP/InP quantum-sized structures", N. Carlsson, W. Seifert, A. Petersson, P. Castrillo, M.E. Pistol, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3093 (1994).
- 9 "Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)", Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, and M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1020 (1990).
- 10 "Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)", D.J. Eaglesham, and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- 11 "Alignment of Ge three-dimensional islands on faceted Si(001) surfaces", K. Sakamoto, H. Matsuhata, M.O. Tanner, D. Wang, K.L. Wang, *Thin Solid Films* **321**, 55 (1998).
- 12 "Self organization of Ge dots on Si substrates: influence of misorientation", M. Abdallaha, I. Berbezier, P. Dawson, M. Serpentine, G. Bremond, and B. Joyce, *Thin Solid Films* **336**, 256 (1998).
- 13 "Influence of a buried misfit dislocation network on the pyramid-to-dome transition size of Ge self-assembled quantum dots on Si(0 0 1)", H.J. Kim, J.Y. Chang, and Y.H. Xie, *J. Cryst. Growth* **247**, 251 (2003).
- 14 "Three-stage nucleation and growth of Ge self-assembled quantum dots grown on partially relaxed SiGe buffer layers", H.J. Kim, Z. M. Zhao, and Y. H. Xie, *Phys. Rev. B* **68**, 205312 (2003).
- 15 "Vertically self-organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100)", Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N.P. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995).

- 16 "Vertically Aligned and Electronically Coupled Growth Induced InAs Islands in GaAs", G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall, and J. S. Harris Jr., Phys. Rev. Lett. **76**, 6 (1996).
- 17 "Fabrication of (In,Ga)As quantum-dot chains on GaAs(100)", Z. M. Wang, K. Holmes, Y.I. Mazur, and G. J. Salamo, Appl. Phys. Lett. **84**, 1931 (2004).
- 18 "Atomic force microscopy study of strained InGaAs quantum disks self-organizing on GaAs (n11)B substrates", R. Nötzel, T. Fukui, and H. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. **65**, 2854 (1994).
- 19 "Formation of InAs quantum dot arrays on GaAs (100) by self-organized anisotropic strain engineering of a (In,Ga)As superlattice template", T. Mano, R. Nötzel, G. J. Hamhuis, T. J. Eijkemans, and J. H. Wolter, Appl. Phys. Lett. **81**, 1705 (2002).
- 20 "Self-organized lattice of ordered quantum dot molecules", T.V. Lippen, R. Nötzel, G. J. Hamhuis, and J. H. Wolter, Appl. Phys. Lett. **85**, 118 (2004).
- 21 "Selective area growth of InAs quantum dots formed on a patterned GaAs substrate", S. Birudavolu, N. Nuntawong, G. Balakrishnan, Y. C. Xin, S. Huang, S. C. Lee, S. R. J. Brueck, C. P. Hains, and D. L. Huffaker, Appl. Phys. Lett. **85**, 2337 (2004).
- 22 "Fabrication of sub-100 nm patterns in SiO₂ templates by electron-beam lithography for the growth of periodic III–V semiconductor nanostructures", A. Chen, S.J. Chua, P. Chen, X.Y. Chen, and L.K. Jian, Nanotechnology **17**, 3903 (2006).
- 23 "Si/Si_{1-x}Ge_x dots grown by selective epitaxy", L. Vescan, C. Dieker, A. Hartmann, and A. Van der Hart, Semicond. Sci. Technol. **9**, 387 (1994).
- 24 "Selective epitaxial growth of dot structures on patterned Si substrates by gas source molecular beam epitaxy", E.S. Kim, N. Usami, and Y. Shiraki, Semicond. Sci. Technol. **14**, 257 (1999).
- 25 "Lithographic positioning of self-assembled Ge islands on Si(001)", T. I. Kamins, and R.S. Williams, Appl. Phys. Lett. **71**, 1201 (1997).
- 26 "Long-range ordered lines of self-assembled Ge islands on a flat Si (001) surface", O.G. Schmidt, N. Y. Jin-Phillipp, C. Lange, U. Denker, K. Eberl, R. Schreiner, H. Gräbeldinger, and H. Schweizer, Appl. Phys. Lett. **77**, 4139 (2000).
- 27 "Site-controlled and size-homogeneous Ge islands on prepatterned Si (001) substrates", Z. Zhong, and G. Bauer, Appl. Phys. Lett. **84**, 1922 (2004).
- 28 "Site-Control of InAs Quantum Dots using Ex-Situ Electron-Beam Lithographic Patterning of GaAs Substrates", P. Atkinson, M. B. Ward, S. P. Bremner, D. Anderson, T. Farrow, G.A.C. Jones, A. J. Shields, and D. A. Ritchie, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 2519 (2006).
- 29 "Highly ordered arrays of In(Ga)As quantum dots on patterned GaAs (0 0 1) substrates", H. Heidemeyer, C. Müller, O.G. Schmidt, J. Cryst. Growth **261**, 444 (2004).
- 30 "Growth of three-dimensional quantum dot crystals on patterned GaAs (0 0 1) substrates", S. Kiravittaya, H. Heidemeyer, and O.G. Schmidt, Physica E **23**, 253 (2004).
- 31 "New process for high optical quality InAs quantum dots grown on patterned GaAs(001) substrates", P. Alonso-González, L. González, Y. González, D. Fuster, I. Fernández-Martínez, J. Martín-Sánchez, and L. Abelmann, Nanotechnology **18**, 355302 (2007).

- 32 "Ordered InAs quantum dots on pre-patterned GaAs (0 0 1) by local oxidation nanolithography", J. Martín-Sánchez, Y. González, L. González, M. Tello, R. García, D. Granados, J.M. García, and F. Briones, *J. Cryst. Growth* **284**, 313 (2005).
- 33 "Towards deterministically controlled InGaAs/GaAs lateral quantum dot molecules", L Wang, A. Rastelli, S. Kiravittaya, P. Atkinson, F. Ding, C.C.B. Bufon, C. Hermannstädter, M. Witzany, G.J. Beirne, P. Michler, and O.G. Schmidt, *New Journal of Physics* **10**, 045010 (2008).
- 34 "Formation of lateral quantum dot molecules around self-assembled nanoholes", R. Songmuang, S. Kiravittaya, and O.G. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2892 (2002).
- 35 "Local Strain-Mediated Chemical Potential Control of Quantum Dot Self-Organization in Heteroepitaxy", B. Yang, F. Liu, and M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 025502 (2004).
- 36 "Theory of thermal grooving", W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **28**, 333 (1957).
- 37 "Size evolution of site-controlled InAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy on prepatterned GaAs substrates", P. Atkinson, S. P. Bremner, D. Anderson, G. A. C. Jones, and D. A. Ritchie, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 1523 (2006).
- 38 "Site control of Ga droplet array on CaF₂ by surface modification using a focused electron beam", K. Kawasaki, K. Uejima, and K. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 6689 (1996).
- 39 "Controlled arrangement of self-organized Ge islands on patterned Si (001) substrates", G. Jin, J. L. Liu, S. G. Thomas, Y. H. Luo, K. L. Wang, and B.Y. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2752 (1999).
- 40 "Two-dimensional periodic alignment of self-assembled Ge islands on patterned Si(001) surfaces", T. Kitajima, B. Liu, and S.R. Leone, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 497 (2002).
- 41 "Strain-engineered self-assembled semiconductor quantum dot lattices", H. Lee, J. A. Johnson, M. Y. He, J. S. Speck, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 105 (2001).
- 42 "Ge dot organization on Si substrates patterned by focused ion beam", A. Karmous, A. Cuenat, A. Ronda, I. Berbezier, S. Atha and R. Hull, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6401 (2004).
- 43 "Site-controlled InAs single quantum-dot structures on GaAs surfaces patterned by in situ electron-beam lithography", T. Ishikawa, T. Nishimura, S. Kohmoto, and K. Asakawa, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 167 (2000).
- 44 "Application of atomic-force-microscope direct patterning to selective positioning of InAs quantum dots on GaAs", C. K. Hyon, S. C. Choi, S.-H. Song, S. W. Hwang, M. H. Son, D. Ahn, Y. J. Park, and E. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2607 (2000).
- 45 "Ge island formation on stripe-patterned Si(001) substrates", Z. Zhong, A. Halilovic, M. Mühlberger, F. Schäffler, and G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 445 (2003).
- 46 "Anisotropic surface migration of Ga atoms on GaAs(001)", K. Ohta, T. Kojima, and T. Nakagawa, *J. Cryst. Growth* **95**, 71 (1989).
- 47 "Distributions of growth rates on patterned surfaces measured by scanning microprobe reflection high-energy electron diffraction", M. Hata, T. Isu, A. Watanabe, and Y. Katayama, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 692 (1990).

- 48 "In-situ scanning tunneling microscopy observation of surface morphology of GaAs(001) grown by molecular beam epitaxy", E.J. Heller, and M.G. Lagally, Appl. Phys. Lett. **60**, 2675 (1992).
- 49 "Surface diffusion processes in molecular beam epitaxial growth of GaAs and AlAs as studied on GaAs (001)-(111)B facet structures", S. Koshiba, Y. Nakamura, M. Tsuchiya, H. Noge, H. Kano, Y. Nagamune, T. Noda, and H. Sakaki, J. Appl. Phys. **76**, 4138 (1994).
- 50 "Arsenic Pressure Dependence of Surface Diffusion of Ga on Nonplanar GaAs Substrates", X.Q. Shen, D. Kishimoto, and T. Nishinaga, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 11 (1994).
- 51 "As/Ga ratio dependence of Ga adatom incorporation kinetics at steps on vicinal GaAs(001) surfaces", T. Shitara , J. Zhang ,J.H. Neave, and B.A. Joyce, J. Cryst. Growth **127**, 494 (1993).
- 52 "Arsenic Pressure Dependence of the Surface Diffusion in Molecular Beam Epitaxy on (111)B-(001) Mesa-Etched GaAs Substrates Studied by In Situ Scanning Microprobe Reflection High-Energy Electron Diffraction ", X.Q. Shen, and T. Nishinaga, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1117 (1993).
- 53 "Surface reconstruction limited mechanism of molecular-beam epitaxial growth of AlGaAs on (111)B face", T. Hayakama, and M. Morishima, Appl. Phys. Lett. **59**, 3321 (1991).
- 54 "Ga adatom incorporation kinetics at steps on vicinal GaAs (001) surfaces during growth of GaAs by molecular beam epitaxy", T. Shitara , J. Zhang ,J.H. Neave, and B.A. Joyce, J. Appl. Phys. **71**, 4299 (1992).
- 55 "Misorientation dependence of epitaxial growth on vicinal GaAs(001)", T. Shitara , D.D. Vvedensky, M.R. Wilby, J. Zhang, J.H. Neave, and B.A. Joyce, Phys. Rev. B **46**, 6825 (1992).
- 56 "Surface migration induced self-aligned InAs islands grown by molecular beam epitaxy", D.S. L. Mui, D. Leonard, L. A. Coldren, and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **66**, 1620 (1995).
- 57 "Site-controlled self-organization of InAs quantum dots", S. Kohmoto, H. Nakamura, T. Ishikawa, S. Nishikawa, T. Nishimura, and K. Asakawa, Materials Science and Engineering B **88**, 292 (2002).
- 58 "Selective formation and alignment of InAs quantum dots over mesa stripes along the [011] and [001] directions on GaAs(100) substrates", R. Zhang, R. Tsui, K. Shiralagi, D. Convey, and H. Goronkin, Appl. Phys. Lett. **73**, 505 (1998).
- 59 "Utilizing gallium arsenide sacrificial films to inhibit surface roughening during the thermal desorption of gallium arsenide", A.F. Pun, and J.P. Zheng, Electrochemical and Solid-state Letters **10**, H189 (2007).
- 60 "Effects of Water Vapor and Oxygen Excitation on Oxidation of GaAs, GaP and InSb Surfaces Studied by X-Ray Photoemission Spectroscopy", H. Iwasaki, Y. Mikoza, R. Nishitani, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **18**, 1525 (1979).
- 61 "GaAs surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum", A. Guillen-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. Lopez-Lopez, E. Lopez-Luna, and I. Hernandez-Calderon, Thin Solid Films **373**, 159 (2000).
- 62 "Surface topography changes during the growth of GaAs by molecular beam epitaxy", G.W. Smith, A.J. Pidduck, C.R. Whitehouse, J.L. Glasper, A.M. Keir, and C. Pickering, Appl. Phys. Lett. **59**, 3282 (1991).
- 63 "Desorption process of GaAs surface native oxide controlled by direct Ga-beam irradiation", Y. Asaoka, J. Cryst. Growth **251**, 40 (2003).

- 64 "Ga-triggered oxide desorption from GaAs(100) and non-(100) substrates", J. H. Lee, Zh. M. Wang, and G. J. Salamo, Appl. Phys. Lett. **88**, 252108 (2006).
- 65 "Site-controlled growth and luminescence of InAs quantum dots using in situ Ga-assisted deoxidation of patterned substrates", P. Atkinson, S. Kiravittaya, M. Benyoucef, A. Rastelli, and O. G. Schmidt, Appl. Phys. Lett. **93**, 101908 (2008).
- 66 "GaAs surface cleaning by low energy hydrogen ion beam treatment", N. Razek, K. Otte, T. Chassé, D. Hirsch, A. Schindler, F. Frost, and B. Rauschenbach, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 1492 (2002).
- 67 "Atomic hydrogen cleaning of low-index GaAs surfaces", A. Khatiri, T.J. Krzyzewski, C.F. McConville, and T.S. Jones, J. Cryst. Growth **282**, 1 (2005).
- 68 "Atomic hydrogen cleaning of polar III–V semiconductor surfaces", G.R. Bell, N.S. Kaijaks, R.J. Dixon, and C.F. McConville, Surface Science **401**, 125 (1998).
- 69 "Low-temperature cleaning of GaAs substrate by atomic hydrogen irradiation", T. Sugaya, and M. Kawabe, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L402 (1991).
- 70 "Basic properties of GaAs oxide generated by scanning probe microscope tip-induced nano-oxidation process", Y. Okada, Y. Luchi, M. Kawabe, and J.S. Harris Jr., J. Appl. Phys. **88**, 1136 (2000).
- 71 "Mechanisms of p-GaAs(100) surface by atomic force microscope nano-oxidation", S.R. Jian, T.H. Fang, and D.S. Chuu, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 2424 (2005).
- 72 "Near-surface InAs/GaAs quantum dots with sharp electronic shells", S. Fafard, Appl. Phys. Lett. **76**, 2707 (2000).
- 73 "Optical properties of near surface-InAs quantum dots and their formation processes", I. Kamiya, I. Tanaka, and H. Sakaki, Physica E **2**, 637 (1998).
- 74 "Improvement of InAs quantum dots optical properties in close proximity to GaAs(001) substrate surface", J. Martín-Sánchez, Y. González, P. Alonso-González, and L. González, J. Cryst. Growth **310**, 4676 (2008).
- 75 "Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy (Almbe) of III-V Compounds: Growth Modes and Applications", F. Briones, L. González, and A. Ruiz, Appl. Phys. A **49**, 729 (1989).
- 76 "Above-bandgap optical anisotropies in the reflectance spectra of some cubic semiconductors", D.E. Aspnes, J. Vac. Sci. Technol. B **3**, 1138 (1985).
- 77 "In(Ga)As self-assembled quantum ring formation by molecular beam epitaxy", D. Granados, and J.M. García, Appl. Phys. Lett. **82**, 2401 (2003).
- 78 "Improved optical properties of InAs quantum dots grown with an As₂ source using molecular beam epitaxy", T. Sugaya, T. Amano, and K. Komori, J. Appl. Phys. **100**, 063107 (2006).
- 79 "Effect of As molecular species on inter-surface diffusion in GaAs MBE for ridge structure fabrication", T. Ogura, D. Kishimoto, and T. Nishinaga, J. Cryst. Growth **226**, 179 (2001).
- 80 "Desorption of InAs quantum dots", Ch. Heyn, and W. Hansen, J. Cryst. Growth **251**, 218 (2003).
- 81 "Substrate chemical etching prior to molecular-beam epitaxy: An x-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs {001} surfaces etched by the H₂SO₄-H₂O₂ H₂O solution", J. Massies, and J.P. Contour, J. Appl. Phys. **58**, 806 (1985).
- 82 "Residual carbon and oxygen surface contamination of chemically etched GaAs(001) substrates", A. Salétes, J. Massies, and J.P. Contour, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L48 (1986).

- 83 "Optical properties of single InAs quantum dots in close proximity to surfaces", C. F. Wang, A. Badolato, I. Wilson-Rae, P. M. Petroff, E. Hu, J. Urayama, and A. Imamoglu, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3423 (2004).
- 84 "Effect of size non-uniformity on photoluminescence from ensembles of InAs quantum dots embedded in GaAs", N. Tang, *J. Mater. Sci.* **42**, 6913 (2007).
- 85 "Size distribution of coherently strained InAs quantum dots", K. H. Schmidt, G. Medeiros-Ribeiro, U. Kunze, G. Abstreiter, M. Hagn, and P. M. Petroff, *J. Appl. Phys.* **84**, 4268 (1998).
- 86 "Critical coverage for strain-induced formation of InAs quantum dots", Ch. Heyn, *Phys. Rev. B* **64**, 165306 (2001).
- 87 "In situ monitoring of formation of InAs quantum dots and overgrowth by GaAs or AlAs", M. Yakimov, V. Tokranov, G. Agnello, J. van Eijsden, and S. Oktyabrsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1221 (2005).
- 88 "Kinetic model of intermixing during self-assembled InAs quantum dot formation", Ch. Heyn, A. Schramm, T. Kipp, and W. Hansen, *J. Cryst. Growth* **301-302**, 692 (2007).
- 89 "Effect of growth rate on the size, composition, and optical properties of InAs/GaAs quantum dots grown by molecular-beam epitaxy", P.B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, T. S. Jones, S. Malik, D. Childs, and R. Murray, *Phys. Rev. B* **62**, 10891 (2000).
- 90 "Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots", L. Chu, M. Arzberger, G. Böhm, and G. Abstreiter, *J. Appl. Phys.* **85**, 2355 (1999).
- 91 "InAs/GaAs(1 0 0) self-assembled quantum dots: arsenic pressure and capping effects", B.J. Riel, K. Hinzer, S. Moisa, J. Fraser, P. Finnie, P. Piercy, S. Fafard, and Z.R. Wasilewski, *J. Cryst. Growth* **236**, 145 (2002).
- 92 "Ga/In-intermixing and segregation during InAs quantum dot formation", Ch. Heyn, and W. Hansen, *J. Cryst. Growth* **251**, 140 (2003).
- 93 "Growth and characterization of single quantum dots emitting at 1300 nm", B. Alloing, C. Zinoni, V. Zwiller, L.H. Li, C. Monat, M. Gobet, G. Buchs, A. Fiore, E. Pelucchi and E. Kapon, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 101908 (2005).
- 94 "InAs/GaAs(001) quantum dots close to thermodynamic equilibrium", G. Costantini, C. Manzano, R. Songmuang, O. G. Schmidt, and K. Kern, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3194 (2003).
- 95 "Intermixing in self-assembled InAs quantum dot formation", Ch. Heyn, A. Bolza, T. Maltezopoulos, R.L. Johnson, and W. Hansen, *J. Cryst. Growth* **278**, 46 (2005).
- 96 "Arsenic flux dependence of InAs nanostructure formation on GaAs(211)B surface", H. Yasuda, F. Matsukura, Y. Ohno, and H. Ohno, *Appl. Surf. Sci.* **166**, 413 (2000).
- 97 "Stranski-Krastanov Growth of InAs Quantum Dots with Narrow Size Distribution", K. Yamaguchi, K. Yujobo, and T. Kaizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1245 (2000).
- 98 "Formation and dissolution of InAs quantum dots on GaAs", Ch. Heyn, D. Endler, K. Zhang, and W. Hansen, *J. Cryst. Growth* **210**, 421 (2000).
- 99 "Growth process of quantum dots precisely controlled by an AFM-assisted technique", H.Z. Song, Y. Nakataa, Y. Okadab, T. Miyazawaa, T. Ohshimaa, M. Takatsua, M. Kawabeb, and N. Yokoyamaa, *Physica E* **21**, 625 (2004).

- 100 "Focused ion beam implantation induced site-selective growth of InAs quantum
dots", M. Mehta, D. Reuter, A. Melnikov, and A. D. Wieck, and A. Remhof,
Appl. Phys. Lett. **91**, 123108 (2007).
- 101 "Focused-ion-beam-directed nucleation of InAs quantum dots", H. A. McKay,
A. Dehne, J. Y. Lee, and J. M. Millunchicka, Appl. Phys. Lett. **90**, 163109
(2007).
- 102 "Ordering of high-quality InAs quantum dots on defect-free nanoholes", J.S.
Kim, M. Kawabe, and N. Koguchi, Appl. Phys. Lett. **88**, 072107 (2006).
- 103 "Lithographic alignment to site-controlled quantum dots for device integration",
C. Schneider, M. Strauß, T. Sünner, A. Huggenberger, D. Wiener, S.
Reitzenstein, M. Kamp, S. Höfling, and A. Forchel, Appl. Phys. Lett. **92**,
183101 (2008).
- 104 "Site-controlled self-organization of individual InAs quantum dots by scanning
tunneling probe-assisted nanolithography", S. Kohmoto, H. Nakamura, T.
Ishikawa, and K. Asakawa, Appl. Phys. Lett. **75**, 3488 (1999).
- 105 "Site-controlled InGaAs quantum dots grown on a GaAs multi-faceted
microstructure for single photon emissions", H.S. Chang, C.M. Hsu, M.H. Yang,
T.P. Hsieh, J.I. Chyi, and T.M. Hsu, Phys. Stat. Sol. (c) **5**, 2713 (2008).
- 106 "Single quantum dot emission by nanoscale selective growth of InAs on GaAs:
A bottom-up approach", F. Patella, F. Arciprete, E. Placidi, M. Fanfoni, A.
Balzarotti, A. Vinattieri, L. Cavigli, M. Abbarchi, M. Gurioli, L. Lunghi, and A.
Gerardino, Appl. Phys. Lett. **93**, 231904 (2008).
- 107 "Two-Dimensional InGaAs Quantum-Dot Arrays with Periods of 70–100nm on
Artificially Prepared Nanoholes", Y. Nakamura, N. Ikeda, S. Ohkouchi, Y.
Sugimoto, H. Nakamura, and K. Asakawa, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L362 (2004).
- 108 "Site control of InAs quantum dot nucleation by ex situ electron-beam
lithographic patterning of GaAs substrates", P. Atkinson, M. B. Ward, S. P.
Bremner, D. Anderson, T. Farrow, G.A.C. Jones, A.J. Shields, and D.A. Ritchie,
Physica E **32**, 21 (2006).
- 109 "Molecular beam epitaxial growth of site-controlled InAs quantum dot arrays
using templates fabricated by the Nano-Jet Probe method", S. Ohkouchi, Y.
Sugimoto, N. Ozaki, H. Ishikawa, and K. Asakawa, J. Cryst. Growth **40**, 1740
(2008).
- 110 "Integration of site-controlled pyramidal quantum dots and photonic crystal
membrane cavities", P. Gallo, M. Felici, B. Dwir, K. A. Atlasov, K. F. Karlsson,
A. Rudra, A. Mohan, G. Biasiol, L. Sorba, and E. Kapon, Appl. Phys. Lett. **92**,
263101 (2008).
- 111 "Single photon emission from an InGaAs quantum dot precisely positioned on a
nanoplane", T.P. Hsieh, J.I. Chyi, H.S. Chang, W.Y. Chen, T.M. Hsu, and
W.H. Chang, Appl. Phys. Lett. **90**, 073105 (2007).
- 112 "Lithographic alignment to site-controlled quantum dots for device integration",
C. Schneider, M. Strauß, T. Sünner, A. Huggenberger, D. Wiener, S.
Reitzenstein, M. Kamp, S. Höfling, and A. Forchel, Appl. Phys. Lett. **92**,
183101 (2008).
- 113 "Atomic force nanolithography of InP for site control growth of InAs
nanostructures", H. D. Fonseca-Filho, R. Priolia, M. P. Pires, A. S. Lopes, P. L.
Souza, and F. A. Ponce, Appl. Phys. Lett. **90**, 013117 (2007).
- 114 "Site selective growth of Ge quantum dots on AFM-patterned Si substrates", A.
Hirai, and K. M. Itoh, Physica E **23**, 248 (2004).

- 115 "Site-controlled photoluminescence at telecommunication wavelength from
InAs/InP quantum dots", H. Z. Song, T. Usuki, S. Hirose, K. Takemoto, Y.
Nakata, N. Yokoyama, and Y. Sakuma, Appl. Phys. Lett. **86**, 113118 (2005).
- 116 "Interaction of Hydrogen and Methane with InP(100) and GaAs(100) Surfaces",
F. Stietz, J. Woll, V. Persch, Th. Allinger, W. Erfurth, A. Goldmann, and J. A.
Schaefer, Phys. Stat. Sol. **159**, 185 (1997).
- 117 "Hydrogen adsorption on GaAs(110) studied by temperature-programmed
desorption", W. Mokwa, D. Kohl, and G. Heiland, Phys. Rev. B **29**, 6709
(1984).
- 118 "Quantum computation with quantum dots", D. and D.P. DiVincenzo Loss,
Physical Review A **57**, 120 (1998).
- 119 "Fault-tolerant architecture for quantum computation using electrically
controlled semiconductor spins", J.M. Taylor, H.A. Engel, W. Dür, A. Yacoby,
C. M. Marcus, P. Zoller, and M. D. Lukin, Nature physics **1**, 177 (2005).
- 120 "Coupled quantum dots as quantum gates", G. Burkard, D. Loss, and D.P.
DiVincenzo, Phys. Rev. B **59**, 2070 (1999).
- 121 "Quantum computing in quantum dots excitons", H. Kamada, NTT Tech. Rev.
1, 31 (2003).
- 122 "Site-controlled lateral arrangements of InAs quantum dots grown on GaAs(001)
patterned substrates by atomic force microscopy local oxidation
nanolithography", J. Martín-Sánchez, P. Alonso-González, J. Herranz, Y.
González, and L. González, Nanotechnology **20**, 125302 (2009).
- 123 "InAs/GaAs single-electron quantum dot qubit", S.-S. Li, J.-B. Xia, J.-L. Liu, F.-
H. Yang, Z.-C. Niu, S.-L. Feng, and H.-Z. Zheng, J. Appl. Phys. **90**, 6151
(2001).
- 124 "Passivation of copper by lithium in p-type GaAs", T. Egilsson, H.P. Gislason,
and B.H. Yang, Phys. Rev. B **50**, 1996 (1994).
- 125 "Size-dependent binding energies and fine-structure splitting of excitonic
complexes in single InAs/GaAs quantum dots", S. Rodt, R. Seguin, A. Schliwa,
F. Guffarth, K. Pötschke, U.W. Pohl, and D. Bimberg, J. Lumin. **122-123**, 735
(2007).
- 126 "Selective optical pumping of charged excitons in unintentionally doped InAs
quantum dots", G. Muñoz-Matutano, B. Alén, J. Martínez-Pastor, L. Seravalli,
P. Frigeri, and S. Franchi, Nanotechnology **19**, 145711 (2008).
- 127 "Single-photon emission from exciton complexes in individual quantum dots",
R.M. Thompson, R.M. Stevenson, A.J. Shields, I. Farrer, C.J. Lobo, D.A.
Ritchie, M.L. Leadbeater, and M. Pepper, Phys. Rev. B **64**, 201302 (2001).
- 128 "Decay dynamics of neutral and charged excitonic complexes in single
InAs/GaAs quantum dots", M. Feucker, R. Seguin, S. Rodt, A. Hoffmann, and
D. Bimberg, Appl. Phys. Lett. **92**, 063116 (2008).
- 129 "The Question of Correlation between Photons in Coherent Light Rays", R.
Hanbury-Brown, and R.Q. Twiss, Nature **178**, 1447 (1956).

Capítulo 5: Conclusiones generales.

En esta memoria de tesis se presenta el desarrollo de un proceso tecnológico para la fabricación de puntos cuánticos de InAs con control en su lugar de formación sobre sustratos grabados de GaAs(001) mediante la técnica de oxidación local por AFM. A la vista de los resultados obtenidos, el proceso de fabricación desarrollado es una potente herramienta para el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos de nueva generación tales como dispositivos emisores de fotones individuales, así como para la aplicación directa en el desarrollo de nanoestructuras ordenadas mediante otro tipo de litografías y/o para la obtención de altas eficiencias de emisión en capas de nanoestructuras semiconductoras cuando la distancia de éstas a la intercara con el sustrato está limitada por el proceso de fabricación del dispositivo.

Para alcanzar con éxito este objetivo ha sido necesario realizar diferentes estudios de cuyos resultados se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Estudio y optimización del proceso de fabricación de sustratos grabados mediante la técnica de oxidación local por AFM. Se ha conseguido controlar la forma y el tamaño de los motivos del grabado con una alta reproducibilidad.
- Desarrollo de un proceso de optimización de la calidad de la intercara sustrato-epitaxia a baja temperatura (450 °C). Se ha demostrado que realizando un tratamiento de la superficie con un flujo de H durante 45 min es posible obtener puntos cuánticos de InAs con altas eficiencias de emisión situados a tan solo 7 nm de la intercara con el sustrato, aspecto que resulta crucial para su posterior aplicación sobre sustratos grabados.
- Estudio y optimización de los procesos de preparación de la superficie grabada de GaAs(001) y crecimiento de InAs sobre ésta. Se ha obtenido una alta selectividad en el proceso de nucleación del InAs en el interior de los motivos del grabado, lo que permite a su vez:
 - Controlar el lugar de formación de los puntos cuánticos sobre la superficie del sustrato.
 - Controlar la densidad de puntos cuánticos a demanda, en función del diseño del grabado inicialmente fabricado sobre la superficie.

- Fabricar “moléculas” laterales de puntos cuánticos con control en el número de puntos cuánticos por “molécula”.
- Desarrollo tecnológico de un método de localización de los puntos cuánticos sobre la superficie del sustrato.
- Análisis mediante micro-fotoluminiscencia de las propiedades ópticas de un único punto cuántico situado en uno de los motivos del grabado, lo cual ha demostrado la validez de todo el proceso de fabricación desarrollado, obteniéndose una eficiencia de emisión óptica y un tiempo de decaimiento correspondientes a la transición excitónica similares a las obtenidas en puntos cuánticos auto-ensamblados situados a distancias alejadas de la interfaz sustrato-epitaxia.
- Medida experimental de la función de correlación $g^2(\tau)$ en la emisión de fotones del punto cuántico mediante un montaje experimental Hanbury Brown-Twiss, mediante la cual se ha demostrado que los puntos cuánticos obtenidos mediante el proceso de fabricación presentado pueden ser utilizados como eficientes fuentes emisoras de fotones individuales.

Apéndice A: Medida de la microfotoluminiscencia de una matriz cuadrada de puntos cuánticos de InAs formados en los motivos del grabado.

Como continuación de este trabajo de tesis y en base a los estudios realizados en éste, posteriormente se ha podido realizar la medición de la fotoluminiscencia de una matriz cuadrada completa de puntos cuánticos con control en sus lugares de formación, mediante caracterización por micro-fotoluminiscencia. En la Fig. A.1 se muestra una imagen 2D de la microfotoluminiscencia resuelta espacialmente de la zona en la que estaba definida una matriz de 4x5 de puntos cuánticos situados en el interior de los motivos del grabado. Estas medidas fueron realizadas a una temperatura $T=77$ K y una potencia de excitación de $25 \mu\text{W}$, para una ventana de detección de 950 nm a 1010 nm. Las medidas de caracterización óptica que se presentan en este apartado fueron realizadas por Josep Canet en el Laboratorio de Espectroscopia Óptica para Nanociencias de la Universidad de Valencia, liderado por el Prof. Juan Martínez-Pastor.

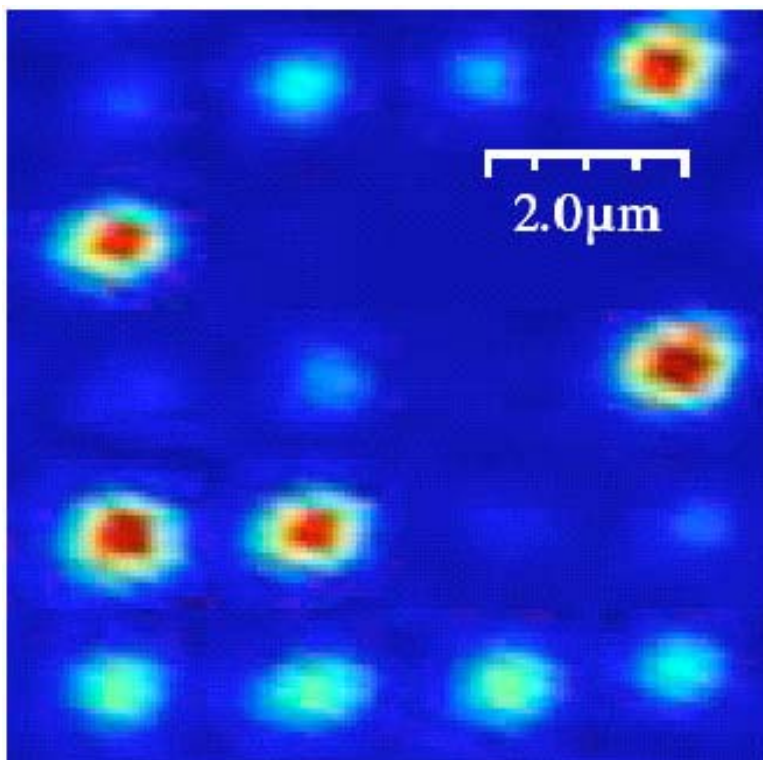


Fig. A.1.- Imagen 2D de la micro-PL resuelta espacialmente correspondiente a una matriz de puntos cuánticos de InAs 4x5 sobre un sustrato grabado de GaAs(001).

Para realizar la caracterización mediante micro-fotoluminiscencia de la zona litografiada, se procedió del mismo modo que se especificó en el apartado 4.3.3.

Como puede observarse en la Fig. A.1, el patrón obtenido en la emisión de la zona examinada se corresponde exactamente con la distribución espacial de los puntos cuánticos que se esperaría en base a la configuración espacial del grabado inicialmente fabricado sobre la superficie (matriz de puntos de óxido con una periodicidad de 2 μm). Para la interpretación de esta figura, se establece un mapa gradual de colores donde las zonas rojas se corresponden con aquellas zonas en las que se registra un máximo en el número de cuentas colectadas respecto a las zonas azuladas, correspondientes a los mínimos en el número de cuentas colectadas. De este modo, las zonas más azules se corresponderán con zonas en las que la señal colectada es nula. En esta figura se observa emisión de casi todas las nanoestructuras en el rango óptico estudiado (950 nm – 1010 nm). Los fallos observados (zonas en la matriz donde se esperaría emisión y ésta no es observada), así como las diferencias en el número de cuentas colectadas para cada uno de los puntos cuánticos (diferencias en los colores), son debidos a que o bien la emisión del punto cuántico considerado coincide con uno de los bordes de la ventana de detección (zonas azul claro en Fig. A.1), por lo que no integraremos toda la señal emitida por el punto cuántico, o bien la longitud de onda de emisión está situada fuera de la ventana de detección (no se ve emisión en Fig. A.1 en aquellos lugares en los que se espera). Conviene destacar que aunque no se observa emisión de todos los puntos cuánticos en la ventana de detección utilizada, sí que se observa emisión de todos los puntos cuánticos de la matriz a distintas longitudes de onda.

En la Fig. A.2 se presentan los espectros de emisión óptica obtenido mediante micro-fotoluminiscencia correspondientes a un punto cuántico de InAs auto-ensamblado (SK) aislado, en una muestra en la que se creció una capa espaciadora $\theta_{\text{GaAs}}=120$ nm, y a un punto cuántico aislado (entre los presentados en la Fig. A.1), obtenido en uno de los motivos del grabado ($\theta_{\text{GaAs}}=15$ nm).

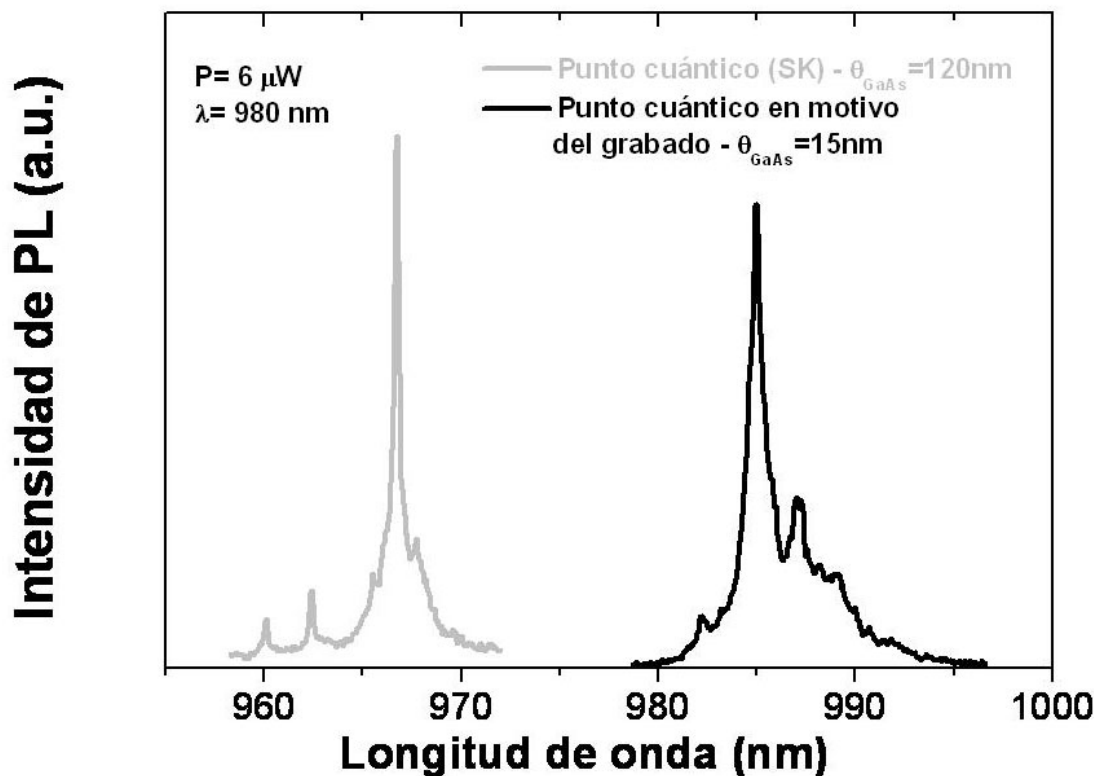


Fig. A.2.- Espectros de micro-fotoluminiscencia correspondientes a un punto cuántico de InAs auto-ensamblado aislado sobre un sustrato de GaAs(001) sin grabado (línea gris claro) y un punto cuántico aislado situado en uno de los motivos de un sustrato grabado de GaAs(001) (línea negra).

Como puede observarse en esta figura, la intensidad de emisión óptica que presenta el punto cuántico situado en el interior del motivo del grabado situado a 15 nm de la intercara con el sustrato es similar a la de un punto cuántico obtenido en un proceso convencional de auto-ensamblado (SK) situado a 120 nm de la intercara con el sustrato, demostrándose de nuevo la excepcional calidad óptica conseguida en los puntos cuánticos formados en los motivos del grabado.

Publicaciones.

Publicaciones relacionadas con el trabajo de tesis:

J. Martín-Sánchez, G. Muñoz-Matutano, B. Alén, Y. González, P. Alonso-González, J. Canet-Ferrer, D. Fuster, J. Herranz, L. González, J. Martínez-Pastor, and F. Briones **“Single photon emission from site-controlled InAs quantum dots grown on GaAs patterned substrates”** (enviado a ACS Nano).

J. Martín-Sánchez, P. Alonso-González, J. Herranz, Y. González and L. González **“Site-controlled lateral arrangements of InAs quantum dots grown on GaAs(001) patterned substrates by AFM local oxidation nanolithography”** Nanotechnology 20, 125302 (2009).

J. Martín-Sánchez, Y. González, P. Alonso-González, and L. González **“Improvement of InAs quantum dots optical properties in close proximity to GaAs(001) substrate surface”** Journal of Crystal growth 310, 4676 (2008).

P. Alonso-González, J. Martín-Sánchez, Y. González, B. Alén, D. Fuster, and L. González **“Formation of lateral low density In(Ga)As quantum dots pairs in GaAs nanoholes”** ACS Crystal Growth & Design (aceptado, DOI: 10.1021/CG900065V).

J. Martín-Sánchez, Y. González, L. González, M. Tello, R. García, D. Granados, J.M. García, and F. Briones **“Ordered InAs quantum dots on pre-patterned GaAs(001) by local oxidation nanolithography”** Journal of Crystal Growth 284, 313 (2005).

P. Alonso-González, L. González, D. Fuster, J. Martín-Sánchez, and Y. González. **“Surface localization of buried III-V semiconductor nanostructures”** Nanoscale Res. Lett. (aceptado, Marzo 2009).

P. Alonso-González, D. Fuster, L. González, J. Martín-Sánchez, and Y. González **“Low density InAs quantum dots with control in energy emission and top surface location”** Applied Physics Letters 93, 183106 (2008).

P. Alonso-González, L. González, Y. González, D. Fuster, I. Fernández-Martínez, J. Martín-Sánchez, and L. Abelman **“New process for high optical quality InAs quantum dots grown on patterned GaAs(001) substrates”** Nanotechnology 18, 355302 (2007).

P. Alonso-González, M.S. Martín-González, J. Martín-Sánchez, Y. González and L. González **“Ordered InAs QD using pre-patterned substrates by monolithically integrated porous alumina”** Journal of Crystal Growth 294, 168 (2006).

Otras publicaciones:

A.G. Taboada, J.M. Ripalda, D. Alonso-Álvarez, B. Alén, J. Martín-Sánchez, Y. González, and J.M. García **“Evolution of InAs/GaAs quantum dot morphological and optical properties with antimony flux exposure”** (enviado a Journal of Crystal Growth) (Febrero, 2009).

Agradecimientos.

No voy a racanear en los que considero probablemente uno de los apartados más importantes de toda la tesis, y voy a dedicar unas merecidas líneas a todos aquellos que de algún modo han contribuido en este proyecto.

En primer lugar me gustaría agradecer a mis padres Julio y Clotilde. Gracias por su sacrificio y apoyo, y en especial por la educación que me han sabido inculcar a lo largo de toda mi vida. Me siento muy orgulloso de ellos. A mi madre por ser la mejor madre que se pueda desear. A mi padre por sus sabios consejos y animarme desde el principio a estudiar Física. A ellos les dedico mi vida. A mis hermanos Marcos y Cristina. A Pitu, y a mis tios José y Puri por el apoyo que siempre recibí de ellos aquí en Madrid.

Mil gracias a todas las personas del Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM) porque en su conjunto me han hecho sentir como en mi segunda casa (esto puede entenderse casi literalmente sin problemas).

Sin ningún lugar a dudas, de entre todas ellas y en primer lugar, me gustaría agradecer a mi directora de Tesis Yolanda González por su constancia, perseverancia, ayuda y entrega a lo largo de estos años. Sin su apoyo y confianza, esta tesis nunca hubiera visto la luz de la manera que ahora lo hace. También me gustaría agradecer profundamente a Luisa González por sus buenas palabras y consejos en los momentos más adecuados y necesarios, y porque ella también tiene especial culpa de que yo haya comenzado esta Tesis.

Gracias a los directores de centro Fernando Briones y Gaspar Armelles por darme la oportunidad de realizar este trabajo en el IMM, poniendo a mi disposición todos los recursos del Instituto. Agradecer a Mercedes Ríos, Margarita Sousa y Antonia González su eficacia y buen hacer en los temas administrativos. A María Arellano, María Castilla, Natividad Gutierrez y Carmen Sanz.

Tampoco quiero olvidarme de Maria Luisa González, profesora durante mis años de carrera en la Universidad de Extremadura (una de las mejores etapas de mi vida) por su apoyo incondicional cuando más lo necesité. Gracias por su modo de ver y entender la física, por enseñarme que hay que “hablar” y “dialogar” con la física y no caer en el error del “monólogo” infructuoso.

Gracias a José María Gómez Rodríguez por acceder a ser mi tutor en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid.

Yolanda, además de agradecerle la dirección de esta Tesis, también merece un muy especial agradecimiento por mantener “siempre” a punto los sistemas MBE y por atender “siempre” las necesidades del grupo. Hace falta decir (de nuevo) que sin ella, la realización de esta tesis no hubiera tenido lugar.

A Chemi, Montse y Mónica por su ayuda y consejos con el manejo del AFM cuando lo he requerido. En especial, gracias Chemi por enseñarme a dar los primeros pasos con el AFM y por tener siempre tiempo para atender mis preguntas. Aquí también debo agradecer a Pablo Ares, Elena Pinilla, Adriana Gil y todo el equipo de técnicos de Nanotec en general por la ayuda recibida de manera casi inmediata siempre que lo he requerido, más que una empresa parece un grupo más.

A Antonio Lerma y José Pulpón por su trabajo en las tareas de mantenimiento del Instituto. Muchas gracias José por ser tan buena persona y amigo. Gracias Juan Enrique por todos esos truquillos que me enseñaste “gratis” para hacer soldaduras y por tu apoyo técnico. A Judit y Clara por su eficiente trabajo en la administración y mantenimiento de los sistemas informáticos.

Gracias a los compañeros del MBE del IMM por ayudarme en los momentos que lo necesité: Aitor, Jorge, Marisa, Ripi, Benito, Antonio Rivera, Chon, Pablo, Iván PG, Luisja, David Fuster, Merce, Diego, Jesús. A David Fuster quiero agradecerle su ayuda con el desarrollo de los programas informáticos para la adquisición y manejo de datos experimentales, las fructíferas discusiones sobre física, así como su ayuda en la litografía con el SEM. A Benito por su disposición continua y desinteresada para entrar al trapo con discusiones sobre microfotoluminiscencia y la ética en el mundo de la física. A Antonio Rivera y a Pablo les agradezco todas esas largas horas de discusiones sobre aspectos muy diversos de la física en general. Muchas gracias a Merce por su disponibilidad como apoyo técnico en el laboratorio. A Iván PG por esos detallazos de traerme la cena a altas horas de la noche y muchas cosas más. Gracias a Jesús por compartir los últimos resultados conseguidos en la continuación del trabajo de esta tesis (te deseo mucha suerte y lo mejor para tu futuro). Gracias a todo el grupo! Os echaré de menos.

Muchas gracias a Guille y Josep por su colaboración en la medida de la micro-fotoluminiscencia en Valencia, y a Juan Martínez-Pastor por dejarnos utilizar su laboratorio. De nuevo, aquí gracias a Benito. Fue una mini-estancia muy agradable y enriquecedora.

A Marisol le agradezco sus consejos y aportaciones para el entendimiento de la cinética de oxidación en superficies de materiales, además de su motivación continua en que las cosas saldrían bien.

Porque he aprendido que la tesis se hace día a día, en los laboratorios, en los despachos, en los bares, en la montaña ... Agradezco a las personas que me han hecho sentir bien y con quienes he compartido la mayor parte del tiempo en el IMM y en Madrid: Pablo, Iván (Piñera), Chon, Iván PG, Kike, Luisja, Antonio Rivera, Mariana, Javier Martínez, Patricia, Raquel Álvaro (Alvariño), Raquel Sáez (Rachel), Raquel González. En especial, muchísimas gracias a Pablo y Antonio Rivera porque sus ánimos y apoyo casi a diario ha sido un factor muy importante y casi fundamental. A Irene, Gorka, Iñigo, Cruz, Alberto, Susana, Ángela y Mafe por soportarme durante mis malos días y por todas las cervezas y noches en Madrid. A mi bici “la silenciosa” por tantos kilómetros compartidos en la montaña.

Por otra parte, tampoco quiero olvidarme de todas esas personas que he conocido en el IMM y con quienes en ciertos momentos he compartido algo, no por ello menos importantes que el resto. A Marian, Alija, Costa, María Arroyo, Martina, Ana Bengoechea, Borja, Ras, Daniel Ramos, José Luis (ZP), Nuria Sánchez, Sonia Cristiana, Elena, Juan (JB), Paco, Ramsés, Francesc, Elías, Rui, Marco.

A todos mis amigos de Badajoz (Extremadura!!!!) que siempre me han apoyado en todo lo que he hecho con una fe y confianza ciega en mí. En especial a Javier Pardo, Pepo Loya, Pelocha, Dani ... Gracias Pardo por enseñarme los valores de una amistad sincera y no fallarme “NUNCA”. Vanesa, gracias por todos estos años de amistad y compartir conmigo tanto las cosas buenas como las malas. A Aitana por demostrarme que siempre está ahí. A Nuria Gordillo por haberme aportado mucho en tan poco tiempo. Gracias por compartir los sufrimientos, penas, alegrías y tantas cosas a lo largo de estos años de Tesis en común con valentía. Eres de las

pocas personas que nunca olvidaré y siempre llevaré conmigo. A mi primo José, Cecilia y Fernando por su cariño, apoyo y esos domingos en Príncipe Pío.

Realmente han sido varios años de trabajo en el Instituto y parece que hayan sido tan solo un par de ellos, aunque todo esto es relativo como supo entender muy bien Einstein ...

"Ponga su mano en una estufa caliente por un minuto, y le parecerá como una hora. Siéntese con una muchacha bonita por una hora, y le parecerá un minuto. ¡Eso es relatividad!" (Albert Einstein)

(punto y final ...)